

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 356 258 (13) A

(43) Date of A Publication 16.05.2001

(21) Application No 0027168.4

(22) Date of Filing 07.11.2000

(30) Priority Data

(31) 11318116	(32) 09.11.1999	(33) JP
(31) 12029159	(32) 07.02.2000	
(31) 12029156	(32) 07.02.2000	
(31) 12119397	(32) 20.04.2000	

(61) INT CL⁷
G03F 7/004 7/039

(52) UK CL (Edition S)
G2C CRPC C1G1 C1H

(56) Documents Cited
JP 100239846 A US 5665527 A US 5660969 A

(58) Field of Search
UK CL (Edition R) G2C CRM CRPC
INT CL⁷ G03F 7/004 7/038 7/039
ONLINE: EPODOC, JAPIO, WPI

(71) Applicant(s)
Sumitomo Chemical Company Limited
(Incorporated in Japan)
5-33 Kitahama 4-Chome, Chuo-ku, Osaka 541-8550,
Japan

(74) Agent and/or Address for Service
J A Kemp & Co.

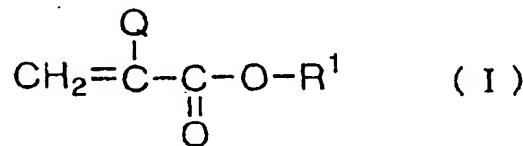
14 South Square, Gray's Inn, LONDON, WC1R 5LX,
United Kingdom

(72) Inventor(s)
Yasunori Uetani
Kazuhiko Hashimoto
Yoshiko Miya
Hiroki Inoue

(54) Abstract Title
Chemical amplification type resist composition

(57) A chemical amplification type resist composition comprises
a radiation sensitive compound; and

a binder resin which is soluble in alkali by itself or becomes soluble in alkali by a chemical change caused by
the action of the radiation sensitive compound after irradiation, and has a polymerization unit derived from a
monomer of formula (I):



wherein Q represents hydrogen, methyl or a fluoroalkyl having 1 to 4 carbon atoms; R¹ represents an alkyl
having 1 to 14 carbon atoms; provided that at least one of Q and R¹ has at least one fluorine atom.

The composition exhibits a high transmittance in light exposure using a light source having a
wavelength of 170 nm or less and a high resolution in KrF or ArF light exposure, and has a sufficient contrast.

GB 2 356 258 A

CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST COMPOSITION

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a chemical
5 amplification type resist composition usable in the fine
processing of semiconductors.

The fine processing of semiconductors has usually been
performed by adopting the lithography process using a resist
composition. In the lithography process, as indicated by the
10 Rayleigh's equation for limit of diffraction, it principally
becomes more possible to improve resolution with shortening
wavelength for exposure. Wavelength of light source for
lithography process in the production of semiconductors has
been becoming shorter and shorter year by year, in such order
15 as g-ray at a wavelength of 436 nm, i-ray at a wavelength of
365 nm, KrF excimer laser at a wavelength of 248 nm and ArF excimer
laser at a wavelength of 193 nm. Furthermore, F2 excimer laser
at a wavelength of 157 is attracting attention as a next
generation of the light source. For exposure with KrF excimer
20 laser or that with ArF excimer laser, so-called chemical
amplification type resists utilizing a catalytic action of an
acid generated by light exposure have frequently been used
because of their excellent sensitivity. It is also considered
that chemical amplification type resists will be used for
25 exposure with F2 excimer laser because of their excellent
sensitivity.

Conventionally, polyvinylphenol resins have been used
as resists for exposure with KrF excimer laser. As resists for

exposure with ArF excimer laser, resins without an aromatic ring and, instead, having an alicyclic ring are used in order to insure the transmittance of the resists and to confer a dry etching resistance. Various resins have been known as resins 5 having an alicyclic ring, including one described by D. C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, pages 387 - 398 (1996). In addition, it has been described, in S. Takechi et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, pages 475 - 487 (1996) and JP-A-10 9-73173, that a positive working action is realized, and a high dry etching resistance, high resolution and a good adherence to substrate are obtained by using polymers or copolymers of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate as resins for chemical amplification type resist.

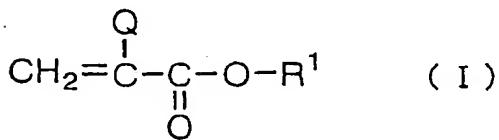
15 The known resins used in resists for exposure with KrF excimer laser or that with ArF excimer laser, however, did not exhibit a sufficient transmittance to a light having a wavelength of 170 nm or shorter, for example, F2 excimer laser at 157 nm. Insufficient transmittance adversely affects 20 various performances including profile, contrast, sensitivity and so on.

The object of the present invention is to provide a chemical amplification type resist composition which is excellent in transmittance to a light having a wavelength of 25 170 nm or shorter and is suitably used particularly in laser lithography process with F2 excimer. The present inventors have found the fact that the transmittance to the wavelength 157 nm of F2 excimer laser can be improved by using a resin having

a polymerization unit derived from a specific monomer, as the resin constituting a resist composition. The present invention has thus been completed.

5 SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a chemical amplification type resist composition comprising a radiation sensitive compound; and a binder resin which is soluble in alkali by itself or becomes 10 soluble in alkali by a chemical change caused by an action of the radiation sensitive compound after irradiation with a radiation, and has a polymerization unit derived from a monomer represented by the following formula (I):



15 wherein Q represents hydrogen, methyl or a fluoroalkyl having 1 to 4 carbon atoms; R¹ represents an alkyl having 1 to 14 carbon atoms which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl or alicyclic ring, or an alicyclic or a lactone ring which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl 20 or alkyl; provided that at least one of Q and R¹ has at least one fluorine atom.

PREFERRED EMBODIMENT OF THE INVENTION

The chemical amplification type resist composition according to the invention contains a binder resin and a 25 radiation sensitive compound.

The binder resin contained in the chemical amplification type resist composition has a polymerization unit derived from an acrylic acid ester represented by the formula (I).

In the formula (I), at least one of Q and R¹ has at least 5 one fluorine atom.

In the formula, Q represents hydrogen, methyl or a fluoroalkyl having 1 to 4 carbon atoms. The fluoroalkyl may be straight-chained or branched in the case where it has 3 or more carbon atoms. The fluoroalkyl preferably has two or more 10 fluorine atoms. Acrylic acid esters wherein Q is a trifluoromethyl group are easily available.

R¹ represents an alkyl having 1 to 14 carbon atoms which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl or alicyclic ring, or an alicyclic or a lactone ring which may be 15 optionally substituted with halogen, hydroxyl or alkyl.

The alkyl having 1 to 14 carbon atoms which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl or alicyclic ring may be straight-chained or branched in the case where it has 3 or more carbon atoms. Examples of the halogen as the 20 substituent include fluorine, chlorine and bromine. Examples of the alicyclic ring as the substituent include cyclopentyl ring, cyclohexyl ring, bicyclo[2.2.1]heptyl ring, bicyclo[4.3.0]nonyl ring, bicyclo[4.4.0]decanyl ring, tricyclo[5.2.1.0^{2,6}] decanyl ring, adamantyl ring and the like.

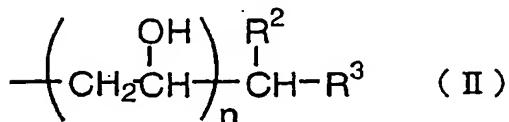
25 As the alkyl having 1 to 14 carbon atoms which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl or alicyclic ring, preferred groups are fluoroalkyls having 1 to 14 carbon atoms which are substituted with at least one fluorine and which may

be optionally substituted with a hydroxyl group.

The alkyl group as a substituent on the alicyclic ring or the lactone ring is a lower alkyl group usually having about 1 to 4 carbon atoms. The alkyl group may be straight-chained or branched when it has 3 or more carbon atoms. Examples of the halogen as the substituent on the alicyclic ring or the lactone ring include fluorine, chlorine and bromine.

Examples of the alicyclic ring as R¹ include cyclopentyl ring, cyclohexyl ring, bicyclo[2.2.1]heptyl ring, bicyclo[4.3.0]nonyl ring, bicyclo[4.4.0]decanyl ring, tricyclo[5.2.1.0_{2,6}]decanyl ring, adamantyl ring and the like. The lactone ring as R¹ include 2-oxooxetane-3-yl ring, 2-oxooxolane-3-yl ring, 2-oxooxane-3-yl ring and 2-oxepanone-3-yl ring.

When R¹ has at least one fluorine atom, R¹ is preferably a group represented by the following formula (II):



wherein R² represents hydrogen, an alkyl or a fluoroalkyl, R³ represents a fluoroalkyl, the total number of carbon atoms in R² and R³ is 1 to 11, and n represents 0 or 1, in the viewpoint of availability of the resin.

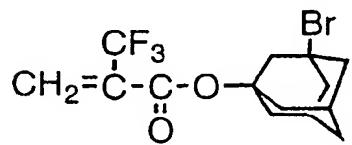
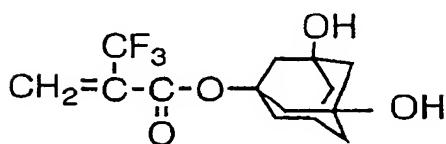
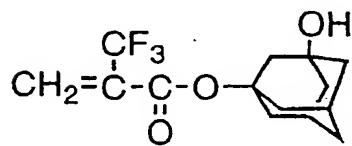
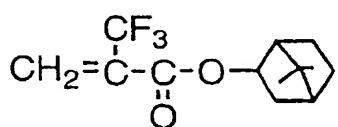
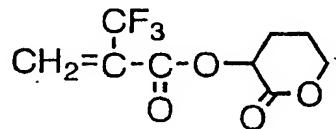
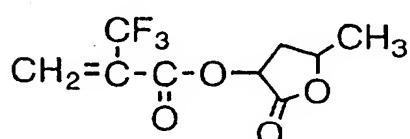
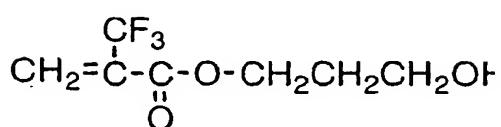
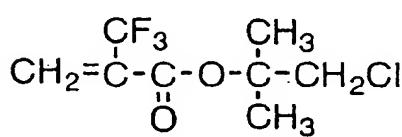
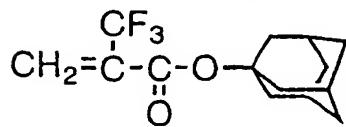
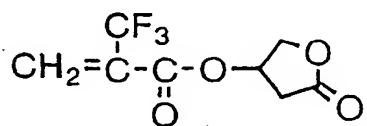
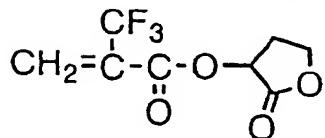
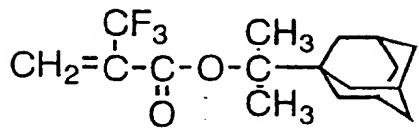
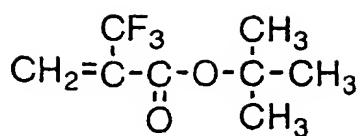
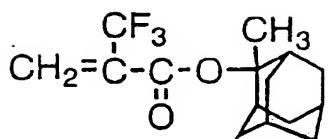
The alkyl group as R² and the fluoroalkyl group as R² or R³ may be straight-chained or branched when they have 3 or more carbon atoms. The fluoroalkyl group preferably has two or more fluorine atoms. A perfluoroalkyl group may also be possible.

When R¹ has a hydroxyl group, the conformability of a

resin to a developer is improved as the result of increased hydrophilic property of the resin.

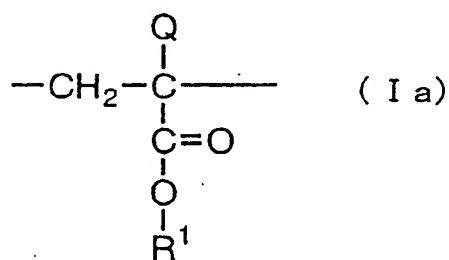
Examples of fluoroalkyl acrylate represented by the formula (I) include the following compounds:

- 5 2,2,2-trifluoroethyl acrylate,
- 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate,
- 1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl acrylate,
- 1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate,
- 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate,
- 10 2,2,3,4,4-hexafluorobutyl methacrylate,
- 1H,1H,11H-eicosfluoroundecyl acrylate,
- 1H,1H,11H-eicosfluoroundecyl methacrylate,
- 3-(perfluoro-3-methylethyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 15 3-(perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 3-(perfluoro-7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 3-(perfluoroethyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 3-(perfluorobutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 3-(perfluorohexyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 20 3-(perfluoroctyl)-2-hydroxypropyl methacrylate,
- 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 3-(perfluoro-2-methylethyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 3-(perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 3-(perfluoro-7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 25 3-(perfluoroethyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 3-(perfluorobutyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 3-(perfluorohexyl)-2-hydroxypropyl acrylate,
- 3-(perfluoroctyl)-2-hydroxypropyl acrylate,



and the like.

A polymer unit represented by the following formula (Ia) is formed by the polymerization of a monomer represented by the 5 formula (I):



wherein Q and R¹ are as defined above.

The binder resin comprised in the chemical amplification type resist composition of the present invention is soluble in alkali by itself or becomes soluble in alkali by a chemical change caused by an action of a radiation sensitive compound 5 described below after irradiation with a radiation.

When a part of a resist film irradiated with a radiation is removed by the alkali development, such a resist is called positive type. In the positive working resist of chemical amplification type, an acid or a base generated from a radiation 10 sensitive compound at a part irradiated with a radiation makes said part soluble in alkali by diffusing upon a heat treatment afterwards (post exposure bake) and cleaving a protective group in the resin or the like. The positive working resist of chemical amplification type includes:

15 1) those comprising a radiation sensitive compound, a binder resin soluble in alkali, and a dissolution inhibitor which has a protective group cleavable by the action of an acid or a base, and has by itself a dissolution-inhibiting ability against a binder resin soluble in alkali but loses its 20 dissolution-inhibiting ability after said protective group is cleaved by the action of an acid or a base;

2) those comprising a radiation sensitive compound and a binder resin which has a protective group cleavable by the action of an acid or a base and is by itself insoluble or 25 difficultly soluble in alkali but becomes soluble in alkali after said protective group is cleaved by the action of an acid or a base;

and others.

When a binder resin is soluble in alkali and a part irradiated with a radiation is hardened and becomes insoluble in alkali, and only a part without irradiation with a radiation is removed by the alkali development, such a resist is called 5 negative type. In the negative working resist of chemical amplification type, the binder resin is normally soluble in alkali. Such a negative working resist of chemical amplification type usually comprises, in addition to the binder resin and the radiation sensitive component, a cross-linking 10 agent. An acid or a base generated from a radiation sensitive compound at the part irradiated with a radiation makes said part hardened and insoluble in alkali by diffusing upon a heat treatment afterwards (post exposure bake) and acting on the cross-linking agent.

15 Examples of the polymerization unit that confers solubility in alkali on the binder resin used in the invention (hereinafter, such a unit is referred to as alkali-soluble unit) include units having a phenol basic structure, units having a (meth)acrylic ester basic structure in which an alicyclic ring 20 and a carboxyl group are present in the alcoholic moiety of the ester, units from unsaturated carboxylic acid and the like. Specific examples thereof include vinylphenol unit, 25 isopropenylphenol unit, (meth)acrylic acid alicyclic ester in which a carboxyl group is present on its alicyclic ring, (meth)acrylic acid unit and the like. By introducing relatively large number of such alkali-soluble unit in the resin, the resin itself becomes soluble in alkali. The binder resin being soluble in alkali by itself as defined in the present

invention may have polymerization unit that does not confer solubility in alkali on the binder resin (hereinafter, such a unit is referred to as alkali-insoluble unit) in addition to the above alkali-soluble unit, as far as the resin as a whole 5 is soluble in alkali. Examples of the resin having the alkali-insoluble unit include a resin having a vinylphenol unit or a isopropenylphenol unit in which the hydroxyl group is partly alkyl-esterified, a resin obtainable by copolymerization of vinylphenol or isopropenylphenol and 10 another polymerizable unsaturated compound, a resin obtainable by copolymerization of (meth)acrylic acid alicyclic ester and (meth)acrylic acid, and the like.

Examples of resins, which are by itself insoluble or difficulty soluble in alkali but become soluble in alkali by 15 the action of the radiation sensitive compound after irradiation of a radiation, include those having polymerization unit with a protective group which has the dissolution-inhibiting ability into the alkali developer but is cleavable by the action of an acid or a base, in addition to alkali soluble 20 unit. The protective group which has the dissolution-inhibiting ability into the alkali developer but is cleavable by the action of an acid or a base is not particularly limited.

Examples of the protective group, which has the dissolution-inhibiting ability into the alkaline developer but 25 is cleavable by the action of an acid, include tert-butyl, groups containing an oxygen atom connecting to a tertiary carbon atom such as tert-butoxycarbonyl and tert-butoxycarbonylmethyl, acetal type groups such as

tetrahydro-2-pyranyl, tetrahydro-2-furyl, 1-ethoxyethyl, 1-(2-methylpropoxy)ethyl, 1-(2-methoxyethoxy)ethyl, 1-(2-acetoxyethoxy)ethyl, 1-[2-(1-adamantyloxy)ethoxy]ethyl and 1-[2-(1-adamantanecarbonyloxy)ethoxy]ethyl; residues of 5 non-aromatic ring compound such as 3-oxocyclohexyl, 4-methyltetrahydro-2-pyrone-4-yl (derived from mevalonic lactone) and 2-alkyl-2-adamantyl and the like. These protective groups replace the hydrogen atom in the phenolic hydroxyl group or the carboxyl group. These protective groups 10 can be introduced into a resin by subjecting an alkali-soluble resin having a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group to the known protecting group-introducing reaction or by copolymerizing an unsaturated compound having such a group with another monomer.

15 Examples of the protective group which has the dissolution-inhibiting ability into the alkaline developer but is cleavable by the action of a base include alkylcarbamate or cycloalkylcarbamate groups. Examples of resins with a polymerization unit having a protective group which has the 20 dissolution-inhibiting ability into the alkaline developer but is cleavable by the action of a base include those with a unit which has a phenol basic structure and in which phenolic hydroxyl groups are partly substituted by alkylcarbamoyloxy groups or cycloalkylcarbamoyloxy groups.

25 A polymerization unit derived from a monomer represented by the formula (I) may be an alkali-soluble unit. Alternatively, the monomer represented by the formula (I) may has a protective group which has the dissolution-inhibiting

ability into the alkaline developer but is cleavable by the action of an acid or a base. Excepting the above described cases, the binder resin of the present invention has an alkali-soluble unit or a polymerization unit having a group which becomes 5 soluble in alkali by a chemical change caused by the action of a radiation sensitive compound after irradiation of a radiation, in addition to the polymerization unit derived from a monomer represented by the formula (I). In this case, the binder resin is produced by copolymerizing a monomer represented by the 10 formula (I) and a monomer leading an alkali-soluble unit or a monomer that confers solubility in alkali of the resin by a chemical change caused by the action of a radiation sensitive compound after irradiation of a radiation. The copolymerization can be conducted according to a conventional 15 process. For example, respective monomers are dissolved in a suitable solvent, then the polymerization is commenced in the presence of a polymerization initiator and the reaction proceeded towards termination.

The polymerization unit derived from the monomer 20 represented by the formula (I) gives the binder resin containing the unit an excellent transmittance to a light having a wavelength of 170 nm or less, for example, F2 excimer laser at a wavelength of 157 nm. Therefore, it is suitable to present the polymerization unit derived from the monomer of the formula 25 (I) in a range which allows the resin to have an excellent transmittance to a light having a wavelength of 170 nm or less as well as to be soluble in alkali or to become soluble in alkali by the action of a radiation sensitive compound after

irradiation of a radiation. Depending on the kind and type, usually the ratio of the polymerization unit derived from the monomer of the formula (I) is 10 to 100% by mole based on the total units in the resin.

5 When the binder resin contains a relatively high ratio of the alkali-soluble unit, the resin itself becomes soluble in alkali. The binder resin soluble by itself in alkali can be formulated with a dissolution inhibitor and a radiation sensitive compound to form a positive working resist, or can 10 be formulated with a cross-linking agent and a radiation sensitive compound to form a negative working resist.

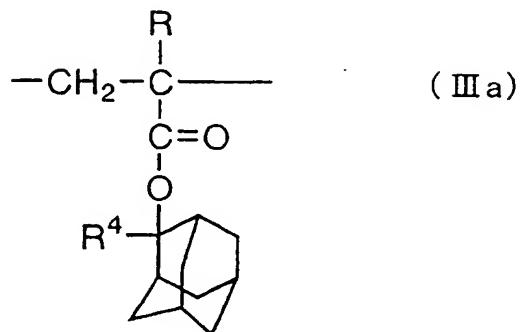
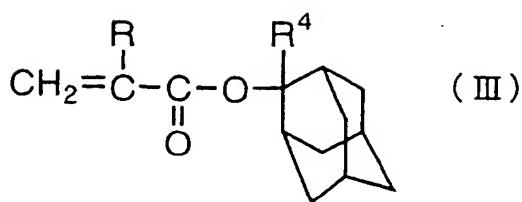
15 Examples of the dissolution inhibitor used in the positive working resist in which the binder resin itself is soluble in alkali include phenol compounds in which the phenolic hydroxyl groups are protected by groups having dissolution inhibiting ability to alkaline developer but cleavable by the action of an acid or a base. Examples of the group having dissolution inhibiting ability to alkaline developer but cleavable by the action of an acid include tert-butoxycarbonyl 20 group, which replaces hydrogen in the phenolic hydroxyl group. Examples of the dissolution inhibitor having the group having dissolution inhibiting ability to alkaline developer but cleavable by the action of an acid include 2,2-bis(4-tertbutoxycarbonyloxyphenyl)propane, bis(4-tert-butoxycarbonyloxyphenyl)sulfone, 3,5-bis(4-tert-butoxycarbonyloxyphenyl)-1,1,3-trimethyl indane and the like. Examples of the group having dissolution inhibiting ability to alkaline developer but cleavable by the 25

action of a base include alkylcarbamate group or cycloalkylcarbamate group and the like. Examples of dissolution inhibitor having a group cleavable by the action of a base include phenol compounds in which the phenolic hydroxyl group is replaced by an alkylcarbamoyloxy group or a cycloalkylcarbamoyloxy group. The binder component defined in this invention includes these dissolution inhibitors as well as the binder resin.

The cross-linking agent used in a negative working resist in which the binder resin itself is soluble in alkali may be anyone that causes cross-linking of the binder resin by the action of an acid or a base. Usually compounds having a methylol group or their alkyl ethers as the cross-linking agents. Specific examples thereof include methylol melamines as well as alkyl ethers thereof such as hexamethylol melamine, pentamethylol melamine, tetramethylol melamine, hexamethoxymethyl melamine, pentamethoxymethyl melamine and tetramethoxymethyl melamine; methylol benzoguanamines as well as alkyl ethers thereof such as tetramethylol benzoguanamine, tetramethoxymethyl benzoguanamine and trimethoxymethyl benzoguanamine; 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol as well as alkyl ethers thereof; 4-tert-butyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol as well as alkyl ethers thereof; 5-ethyl-1,3-bis(hydroxymethyl)perhydro-1,3,5-triazine-2-one (common name: N-ethyldimethylol triazone) as well as alkyl ethers thereof; N,N'-dimethylolurea as well as dialkyl ethers thereof; 3,5-bis(hydroxymethyl)perhydro-1,3,5-oxadiazine-4-one (common name: dimethylol urone) as well as alkyl ethers

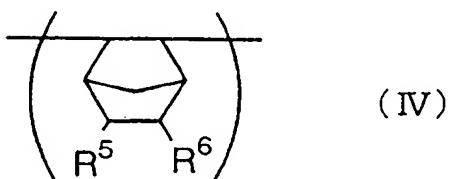
thereof; tetramethylol glyoxal diurein as well as tetramethyl ether thereof; and the like.

The binder resin having a unit which confers solubility in alkali on the resin by a chemical change caused by a radiation sensitive compound after irradiation of a radiation and a unit derived from the monomer of the formula (I) can be formulated with a radiation sensitive compound to form a positive working resist. Sometimes, the monomer of the formula (I) itself becomes a unit which confers solubility in alkali on the resin by a chemical change caused by a radiation sensitive compound after irradiation of a radiation. Among the polymerization unit which confers solubility in alkali on the resin by a chemical change caused by a radiation sensitive compound after irradiation of a radiation, those derived from 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylates can confer an excellent resolution and dry-etching resistance on the resin. The 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylates can specifically be represented by the formula (III) shown below and form polymerization units of the formula (IIIa) shown below by their polymerization.



wherein R represents hydrogen, methyl or a fluoroalkyl having 1 to 4 carbon atoms, and R⁴ represents an alkyl. The alkyl represented by R⁴ may have, for example, about 1 to 8 carbon atoms. Usually, it is advantageous to be straight-chained but may be branched in the case where they have 3 or more carbon atoms. Specific examples of R⁴ include methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl and the like. Since 2-alkyl-2-adamantyl group in the polymerization units of 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylates represented by the formula (IIIA) is cleaved by the action of an acid, resins having these units can be used as a radiation sensitive compound in the positive working resist using an acid generating agent.

It is particularly effective for increasing the dry
15 etching resistance that the binder resin contains an alicyclic
olefin unit represented by the following formula (IV):



wherein R⁵ and R⁶, which are same or different from each other, represent hydrogen, an alkyl having 1 to 3 carbon atoms, a hydroxyalkyl having 1 to 3 carbon atoms, carboxyl, cyano or a group -COOR⁷ wherein R⁷ is an alcohol residue, or R⁵ and R⁶ together form a carboxylic acid anhydride residue represented by -C(=O)OC(=O)-,

5 and a polymerization unit of unsaturated dicarboxylic acid anhydride selected from maleic anhydride and itaconic anhydride in addition to the polymerization unit derived from the formula

10 (I).

In the formula (IV), R⁵ and R⁶, which are same or different from each other, may represent hydrogen, an alkyl having 1 to 3 carbon atoms, a hydroxyalkyl having 1 to 3 carbon atoms, carboxyl, cyano or a group -COOR⁷ wherein R⁷ is an alcohol residue, or R⁵ and R⁶ may together form a carboxylic acid anhydride residue represented by -C(=O)OC(=O)-. Examples of alkyls represented by R⁵ and R⁶ include methyl, ethyl, propyl and the like. Examples of hydroxyalkyls represented by R⁵ and R⁶ include hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl and the like. Examples of 15 alcohol residue represented by R⁷ include alkyl having about 1 to 8 carbon atoms which may be optionally substituted, 2-oxooxolane-3- or -4-yl and the like. Examples of possible substituent on alkyl include hydroxyl, alicyclic hydrocarbon residue and the like. Examples of carboxylic acid ester residue represented by -COOR⁷ include methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, 2-hydroxyethoxycarbonyl, tert-butoxycarbonyl, 2-oxooxolane-3-yloxycarbonyl, 2-oxooxolane-4-yloxycarbonyl, 25 1,1,2-trimethylpropoxycarbonyl, 1-cyclohexyl-1-

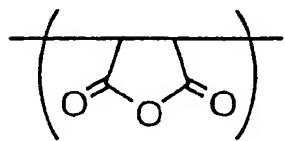
methylethoxycarbonyl, 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethoxycarbonyl, 1-(1-adamantyl)-1-methylethoxycarbonyl and the like.

Examples of the monomer leading to the polymerization 5 unit of alicyclic olefin represented by the formula (IV) include the following compounds:

2-norbornene,
2-hydroxy-5-norbornene,
5-norbornene-2-carboxylic acid,
10 methyl 5-norbornene-2-carboxylate,
tert-butyl 5-norbornene-2-carboxylate,
1-cyclohexyl-1-methylethyl 5-norbornene-2-carboxylate,
1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethyl 5-norbornene-2-carboxylate,
15 1-(4-hydroxycyclohexyl)-1-methylethyl 5-norbornene-2-carboxylate,
1-methyl-1-(4-oxocyclohexyl)ethyl 5-norbornene-2-carboxylate,
1-(1-adamantyl)-1-methylethyl 5-norbornene-2-carboxylate,
20 1-methylcyclohexyl 5-norbornene-2-carboxylate,
2-methyl-2-adamantyl 5-norbornene-2-carboxylate,
2-ethyl-2-adamantyl 5-norbornene-2-carboxylate,
2-hydroxy-1-ethyl 5-norbornene-2-carboxylate,
5-norbornene-2-methanol,
25 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid anhydride and the like.

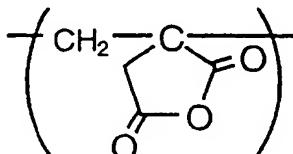
The polymerization units of unsaturated dicarboxylic acid anhydride are selected from the polymerization unit of maleic acid anhydride and the polymerization unit of itaconic

acid anhydride, and can be represented, respectively, by the formulae (V) and (VI) shown below. Examples of monomer leading to these polymerization units include maleic acid anhydride, itaconic acid anhydride and the like.



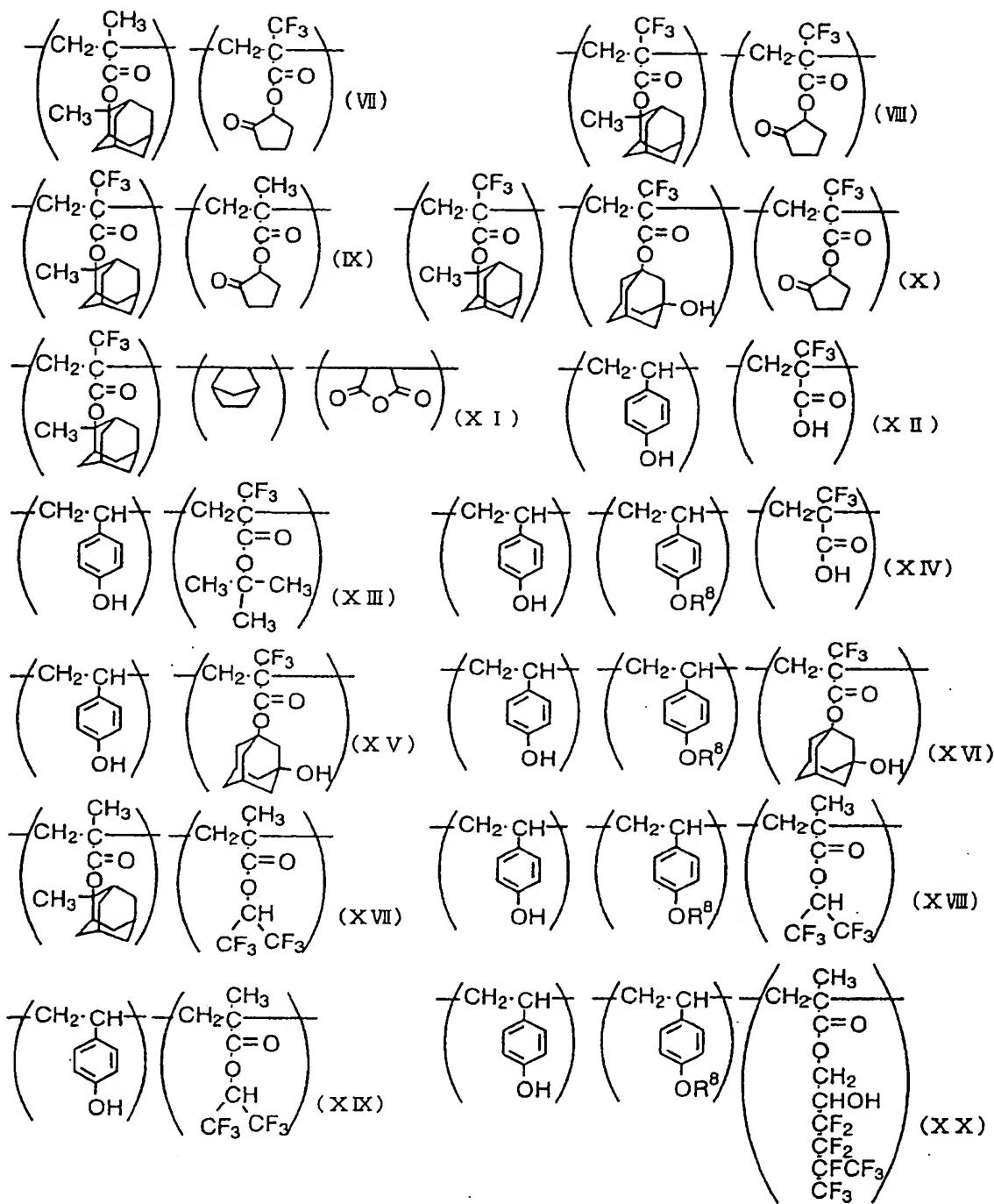
5

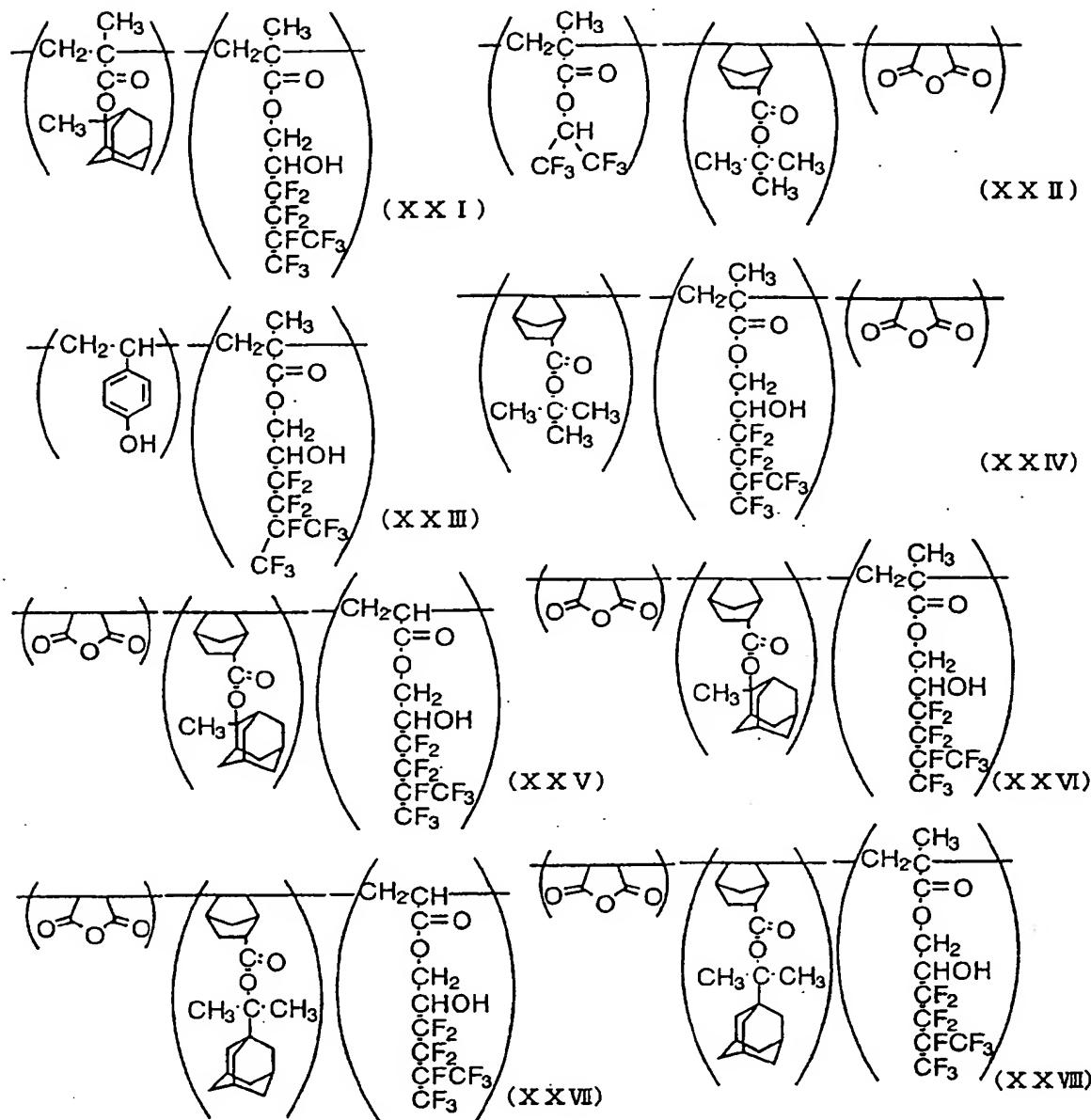
(V)



(VI)

Typical examples of binder resin, which is comprised in the resist composition of the present invention and is soluble in alkali by itself or becomes soluble in alkali by a chemical change caused by the action of a radiation sensitive compound 10 after irradiation with a radiation, include the compounds having respective units selected from those shown by the following formulae (VII) to (XXVIII).





wherein R^8 represents a protective group of hydroxyl. Examples of R^8 include alkyl, various groups listed above as the groups cleavable by the action of an acid or a base, and the like.

5 In the case of a positive working resist comprising an alkali-soluble binder resin and a dissolution inhibitor having a group cleavable by the action of an acid, and in the case of a positive working resist comprising a binder resin which has a group cleavable by the action of an acid and

which is insoluble or difficultly soluble in alkali but becomes soluble in alkali after the cleavable group is cleaved, an acid generating agent which generates an acid by the action of a radiation is comprised in the positive working resist.

5 In the case of a negative working resist comprising an alkali-soluble binder resin and a cross-linking agent, usually an acid generating agent is used as a radiation sensitive compound, because many cross-linking agents cause the cross-linking reaction by the action of an acid.

10 On the other hand, in the case of a positive working resist comprising an alkali-soluble binder resin and a dissolution inhibitor having a group cleavable by the action of a base, and

15 in the case of such a positive working resist comprising a binder resin which has a group cleavable by the action of a base, a base generating agent which generates a base by the action of a radiation is comprised in the positive working resist.

20 The acid generating agent as a radiation sensitive compound may be selected from various compounds which generate an acid by irradiating a radiation on a resist composition containing such a compound: Examples thereof include onium salts, halogenated alkyltriazine compounds, disulfone compounds, compounds having a diazomethanesulfonyl basic structure, sulfonic acid ester compounds and the like.

25 Specific examples of such compounds are listed below.

Onium salts:

diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate,
4-methoxyphenylphenyliodonium hexafluoroantimonate,

4-methoxyphenylphenyliodonium
trifluoromethanesulfonate,
bis(4-tert-butylphenyl)iodonium tetrafluoroborate,
bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate,
5 bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluoroantimonate,
bis(4-tert-butylphenyl)iodonium
trifluoromethanesulfonate,
bis(4-tert-butylphenyl)iodonium camphor sulfonate
triphenylsulfonium hexafluorophosphate,
10 triphenylsulfonium hexafluoroantimonate,
triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,
4-methoxyphenyldiphenylsulfonium
hexafluoroantimonate,
4-methoxyphenyldiphenylsulfonium
15 trifluoromethanesulfonate,
p-tolyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,
2,4,6-trimethylphenyldiphenylsulfonium
trifluoromethanesulfonate,
4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium
20 trifluoromethanesulfonate,
4-phenylthiophenyldiphenylsulfonium
hexafluorophosphate,
4-phenylthiophenyldiphenylsulfonium
hexafluoroantimonate,
25 1-(2-naphthoylmethyl)thioranium hexafluoroantimonate,
1-(2-naphthoylmethyl)thioranium
trifluoromethanesulfonate,
4-hydroxy-1-naphthyldimethylsulfonium

hexafluoroantimonate,

4-hydroxy-1-naphthyldimethylsulfonium
trifluoromethanesulfonate, and the like.

Halogenated alkyltriazine compounds:

5 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

2,4,6-tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-
triazine,

10 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-
triazine,

2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-
1,3,5-triazine,

15 2-(benzo[d][1,3]dioxolane-5-yl)-4,6-bis(trichloro-
methyl)-1,3,5-triazine,

2-(4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-
triazine,

2-(3,4,5-trimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-
1,3,5-triazine,

20 2-(3,4-dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-
1,3,5-triazine,

2-(2,4-dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-
1,3,5-triazine,

25 2-(2-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-
triazine,

2-(4-butoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-
triazine,

2-(4-pentyloxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-

1,3,5-triazine, and the like.

Disulfone compounds:

diphenyl disulfone,

di-p-tolyl disulfone,

5 phenyl p-tolyl disulfone,

phenyl p-methoxyphenyl disulfone, and the like.

Compounds having a diazomethane sulfonyl basic structure:

bis(phenylsulfonyl)diazomethane,

bis(4-chlorophenylsulfonyl)diazomethane,

10 bis(p-tolylsulfonyl)diazomethane,

bis(4-tert-butylphenylsulfonyl)diazomethane,

bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane,

bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane,

(benzoyl)(phenylsulfonyl)diazomethane, and the like.

15 Sulfonic acid ester compounds:

1-benzoyl-1-phenylmethyl p-toluenesulfonate (common name: benzoin tosilate),

2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl p-toluenesulfonate (common name: α -methylolbenzoin tosilate),

20 1,2,3-benzenetriyl trismethanesulfonate,

2,6-dinitrobenzyl p-toluenesulfonate,

2-nitrobenzyl p-toluenesulfonate,

4-nitrobenzyl p-toluenesulfonate,

N-(phenylsulfonyloxy)succinimide,

25 N-(trifluoromethylsulfonyloxy)succinimide,

N-(butylsulfonyloxy)succinimide,

N-(10-camphorsulfonyloxy)succinimide,

N-(trifluoromethylsulfonyloxy)phthalimide,

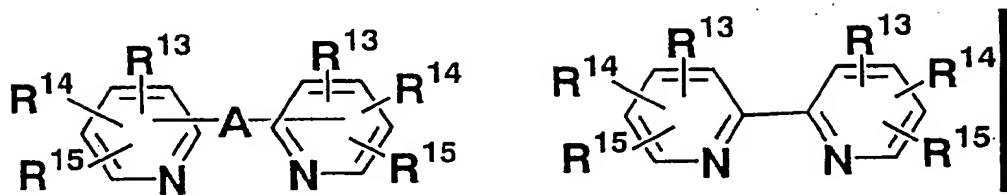
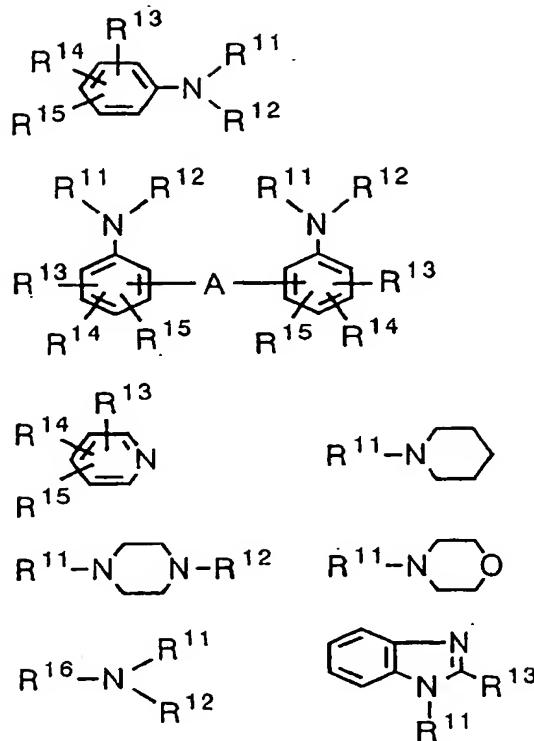
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-5-norbornene-2,3-dicarboxyimide,

N-(trifluoromethylsulfonyloxy)naphthalimide,

N-(10-camphorsulfonyloxy)naphthalimide; and the like.

5 The base generating agent as a radiation sensitive compound may be selected from various compounds which generate a base by irradiating a radiation on a resist composition containing such a compound. Specific examples thereof include 2-nitrobenzyl cyclohexylcarbamate, 2,6-dinitrobenzyl
10 cyclohexylcarbamate, formanilide, triphenylsulfonium hydroxide and the like. These compounds decompose by the action of a radiation to form an amine, a hydroxyl anion or the like.

15 Furthermore, it is generally known that resist compositions of chemical amplification type using an acid generating agent deteriorate in performance due to inactivation of the acid by standing after irradiation with a radiation and that such deterioration can be suppressed by adding a basic nitrogen containing organic compound, particularly an amine or
20 the like, as a quencher. Likewise, in the present invention, when an acid generating agent is used as a radiation sensitive compound, addition of such compound is preferred. Examples of basic compound used as a quencher include compounds represented by the following formulae:



wherein R¹¹ and R¹², which are same or different from each other, represent hydrogen, or alkyl, cycloalkyl or aryl which may be 5 optionally substituted with a hydroxyl; R¹³, R¹⁴ and R¹⁵, which are same or different from each other, represent hydrogen, or alkyl, cycloalkyl, aryl or alkoxy which may be optionally substituted with a hydroxyl; R¹⁶ represents alkyl or cycloalkyl which may be optionally substituted with a hydroxyl; and A represents alkylene, carbonyl, imino, disulfide, sulfide or a 10 secondary amine. The alkyl represented by R¹¹ to R¹⁶, the alkoxy

represented by R¹³ to R¹⁵ may have about 1 to 6 carbon atoms. The cycloalkyl represented by R¹¹ to R¹⁶ may have about 5 to 10 carbon atoms and the aryl represented by R¹¹ to R¹⁵ may have about 6 to 10 carbon atoms. The alkylene represented by A may have 5 about 1 to 6 carbon atoms and may be straight-chained or branched.

Furthermore, the quencher may be a hindered amine compound having a piperidine basic structure as disclosed in JP-A-11-52575.

10 The resist composition of the present invention preferably contains the binder component in a range of about 60 to 99.9% by weight and the radiation sensitive compound in a range of about 0.1 to 20% by weight, based on the total solid amount. When a dissolution inhibitor is used, the dissolution 15 inhibitor is included in the binder component defined in this invention. The amount of the dissolution inhibitor is preferably in a range of about 5 to 40% by weight, based on the total solid amount of the resist composition. In the case of a negative working resist, preferably it contains a cross- 20 linking agent in a range of about 1 to 30% by weight, based on the total solid amount of the resist composition. In the case of a positive working resist containing a binder resin which becomes soluble in alkali by the action of a radiation sensitive compound after irradiation of a radiation, the amount of the 25 binder resin is preferably about 80% by weight or more, based on the total amount of the binder resin and the radiation sensitive compound. When the radiation sensitive compound is an acid generating agent and a basic compound is used as a

quencher, the amount of the quencher is preferably about 0.01 to 1% by weight, based on the total solid amount of the resist composition. The composition can further comprise, if necessary, a small amount of various additives such as 5 photo-sensitizer, another resin, surfactant, stabilizer, dye and the like.

The resist composition of the invention is usually converted into a resist solution in which the above described components are dissolved in a solvent and applied onto a 10 substrate such as a silicone wafer. The solvent used here may be anyone insofar as it dissolves the components, has a suitable drying rate and gives a uniform and smooth film after evaporation of the solvent, and those generally used in this field can be used. Examples of the solvent include glycol ether 15 esters such as ethyl cellosolve acetate, methyl cellosolve acetate and propylene glycol monomethyl ether acetate; ethers such as diethylene glycol dimethyl ether; esters such as ethyl lactate, butyl acetate, amyl acetate and ethyl pyruvate; ketones such as acetone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone 20 and cyclohexanone; cyclic esters such as γ -butyrolactone and so on. These solvents can be used independently of each other or in combination of two or more.

The resist film formed by applying on a substrate and drying is subjected to exposure treatment for patterning, then 25 to heat treatment for promoting protective group-cleaving reaction or cross-linking reaction and finally developed with an alkaline developer. The alkaline developer used here may be any aqueous alkaline solutions used in this field. Widely

used developer is an aqueous solution of tetramethyl ammonium hydroxide or (2-hydroxyethyl)trimethyl ammonium hydroxide (common name: choline).

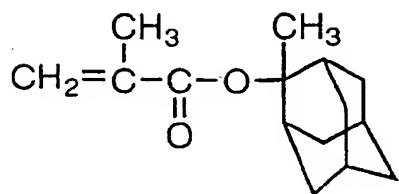
The present invention will now be described in more specific based on Examples, which by no means should be construed as a limitation upon the scope of the invention. In Examples, parts are weight based unless otherwise specified. The weight average molecular weight and the molecular weight distribution, which is weight average molecular weight/ number average molecular weight are values obtained by gel permeation chromatography using polystyrene as the standard substance.

Synthetic Example 1 for Monomer (Synthesis of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate)

15 Into a reaction vessel were charged 83.1 g of 2-methyl-2-adamantanol and 101 g of triethylamine, and 200 g of methyl isobutyl ketone was added thereto to form a solution. To this solution was added dropwise 78.4 g (1.5 times by mole based on 2-methyl-2-adamantanol) of methacryloyl chloride.

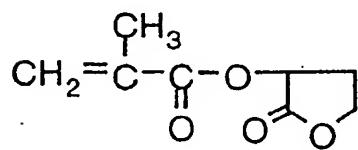
20 The solution was stirred at room temperature for about 10 hours. After filtration, the organic layer was washed with 5% by weight aqueous sodium hydrogen carbonate solution and then washed twice with water. The organic layer was concentrated and distilled under reduced pressure to give 2-methyl-2-adamantyl

25 methacrylate represented by the following formula:



Synthetic Example 2 for Monomer (Synthesis of α -methacryloyloxy- γ -butyrolactone)

5 After charging 100 g of α -bromo- γ -butyrolactone and 104.4 g (2.0 times by mole based on α -bromo- γ -butyrolactone) of methacrylic acid, 300 g of isobutyl ketone was added thereto to form a solution. To this solution was added dropwise 183.6 g (3.0 times by mole based on α -bromo- γ -butyrolactone) of 10 triethylamine. Then, the solution was stirred at room temperature for about 10 hours. After filtration, the organic layer was washed with 5% by weight aqueous sodium hydrogen carbonate solution and then washed twice with water. The organic layer was concentrated to give α -methacryloyloxy- γ -butyrolactone represented by the following formula:



Synthetic Example for Resin (A1)

20 Into a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirrer, a cooler, a thermometer, a nitrogen introducer and a dropping funnel were charged 5.81 g of 2-trifluoromethyl acrylate [obtained from Kanto Chemical], 9.72 g of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate and 10.5 g of methyl isobutyl

ketone. After replacing the air in the vessel with nitrogen, the mixture was heated to 80°C and a solution formed by dissolving 0.34 g of azobisisobutyronitrile in 10 g of methyl isobutyl ketone was added dropwise over 30 minutes. Then, the 5 mixture was maintained for 8 hours keeping it at 80°C. After cooling the obtained reaction solution to 30°C, 7.5 g of triethylamine was added dropwise over 1 hour. Thereafter, 8.56 g of α -bromo- γ -butyrolactone was added dropwise at 35 to 45 °C over 2 hours. The reaction was continued for 8 hours keeping 10 it at 45°C. Then the solution was filtered and the filtrate was washed 6 times with water. The washed organic layer was concentrated, combined with 2-heptanone, concentrated and added dropwise to 65% aqueous methanol. The precipitated resin was filtered and dried to give the resin A1. Amount: 14.05 g.

15

Synthetic Example for Resin (A2)

Into a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirrer, a cooler, a thermometer, a nitrogen introducer and a dropping funnel were charged 15.54 g of t-butyl 5-norbornene-2-carboxylate, 7.84 g of maleic anhydride, 9.44 g 20 of hexafluoroisopropyl methacrylate and 22 g of methyl isobutyl ketone. After replacing the air in the vessel with nitrogen, the mixture was heated to 80°C and a solution formed by dissolving 0.82 g of azobisisobutyronitrile in 11 g of methyl 25 isobutyl ketone was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 8 hours keeping it at 80°C. Thereafter, the reaction solution was poured into a mixed solution consisting of 250 g of methanol and 100 g of water.

The precipitated resin was dissolved in propylene glycol methyl ether acetate and concentrated to give a resin solution.

Amount: 64.55 g. Solid content: 21.40%. This was referred to as the resin A2.

5

Synthetic Example for Resin (A3)

Into a 100 ml three-necked flask equipped with a cooler, a thermometer, a magnetic stirrer, a nitrogen introducer and a dropping funnel were charged 8.59 g of 2-methyladamantyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate (hereinafter, may be

expressed as "NB-2Mad"), 2.94 g of maleic anhydride (hereinafter, may be expressed as "MA"), 5.97 g of 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl acrylate (hereinafter, may be expressed as "TFMC70OHAA") and 10 g of

4-methyl-2-pentanone. The air in the vessel was replaced with nitrogen. After heating the mixture to 80°C, a 0.31 g of azobisisobutyronitrile dissolved in 7 g of 4-methyl-2-pentanone was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 8 hours keeping it at 80°C. After

cooling, the reaction solution was poured into 300 ml of methanol and the precipitated resin was collected by filtration. Vacuum drying at 40°C for 8 hours gave 10.2 g of a resin. Weight average molecular weight (Mw) converted to polystyrene: 6,400.

This was referred to as the resin A3.

25

Synthetic Example for Resins (A4, A5 and X1)

According to similar procedures to the procedure in Synthetic Example for Resin (A3), resins listed in the following

Table were obtained:

	Monomer composition charged	Mw
Synthetic Example		
	for Resin A4: NB-TB/MA/TFMC70HAA=40/40/20	6,100
Synthetic Example		
	for Resin A5: NB-2Mad/MA/TFMC70HAA=45/45/10	5,500
Synthetic Example		
	for Resin X1: NB-TB/MA=50/50	5,400
	NB-TB: 2-methylpropyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-	
10	2-carboxylate	

Synthetic Example for Resin (A6)

Into a 100 ml three-necked flask equipped with a cooler, a thermometer, a magnetic stirrer, a nitrogen introducer and 15 a dropping funnel were charged 9.43 g of 2-adamantylpropyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate (NB-AdTB), 2.94 g of maleic anhydride, 5.97 g of 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl acrylate and 10 g of 4-methyl-2-pentanone. The air in the vessel was replaced with nitrogen. After heating 20 the mixture to 80°C, 0.31 g of azobisisobutyronitrile dissolved in 7 g of 4-methyl-2-pentanone was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 8 hours keeping it at 80°C. After cooling, the reaction solution was poured into 300 ml of hexane and the precipitated resin was collected 25 by filtration. Vacuum drying at 40°C for 8 hours gave 7.3 g of a resin. Weight average molecular weight (Mw) converted to polystyrene: 10,900. This was referred to as the resin A6.

Synthetic Example for Resin (A7)

The procedure in Synthetic Example for Resin A6 was repeated except that the molar ratio of the charged monomers was changed to NB-AdTB/MA/TFMC7OHMA = 40/40/20 to give a resin.

5 Weight average molecular weight (Mw) converted to polystyrene: 16,700. This was referred to as the resin A7.

Synthetic Example for Resin (A8)

Into a 100 ml three-necked flask equipped with a cooler, 10 a thermometer, a magnetic stirrer, a nitrogen introducer and a dropping funnel were charged 7.03 g of 2-adamantyl methacrylate (hereinafter, may be expressed as "2MadMA"), 12.37 g of (perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl acrylate and 10 g of 4-methyl-2-pentanone. The air in the vessel was 15 replaced with nitrogen. After heating the mixture to 80°C, 0.25 g of azobisisobutyronitrile dissolved in 7 g of 4-methyl-2-pentanone was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 8 hours keeping it at 80°C. After cooling, the reaction solution was poured into 300 ml of hexane 20 and the precipitated resin was collected by filtration. Vacuum drying at 40°C for 8 hours gave 10.5g of a resin. Weight average molecular weight (Mw) converted to polystyrene: 24,000. This was referred to as the resin A8.

25 Synthetic Example for Resin (X2)

After charging 2-methyl-2-adamantyl methacrylate and α -methacryloyloxy- γ -butyrolactone in a molar ratio of 5 : 5 (15.0 g/11.7 g), methyl ethyl ketone in twice by weight of total

monomers was added to form a solution. Then, azobisisobutyronitrile in 2% by mole based on the amount of total monomers was added as an initiator and the solution was heated to 80°C for about 8 hours. Thereafter, purification was 5 effected by pouring the reaction solution into a large quantity of heptane and this operation was carried out 3 times in total. As the result, a copolymer having a weight average molecular weight of about 10,000 was obtained. This was referred to as the resin X2.

10

Examples 1 to 8 and Comparative Examples 1 and 2

Components listed below were mixed and filtered through a fluorine resin filter having a pore diameter of 0.2 μm to give resist solutions.

15

Resin 10 parts

Acid generating agent:

p-tolyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate

0.2 part

20 ("MDS-205", obtained from Midori Chemical)

Quencher: 2,6-diidopropyl aniline 0.015 part

Solvent: propylene glycol monomethyl ether acetate

100 parts

25 The resist solutions prepared as above were coated on silicon wafers which had been treated with hexamethylsilazane at 23°C for 20 seconds so that the film thickness after drying was 0.1 μm. The prebake was carried out under conditions of

120°C for 60 seconds on a direct hot plate. The wafers having a resist film formed in such manner were exposed with a simplified F2 excimer laser exposure apparatus ["VUVES-4500" obtained from Lithotec Japan] through an open frame, changing 5 stepwise the amount of exposure. After exposure, the wafers were subjected to post-exposure bake (PEB) at a temperature of 120°C for 60 seconds on a hot plate and then to paddle development in 2.38% aqueous tetramethylammonium hydroxide solution for 60 seconds. Wafers obtained after development were assessed by 10 visual observation and the minimum exposure at which the resist film dropped (film-dropping sensitivity) was determined to give the results shown in Table 1.

On other hand, each of the resist solutions prepared as above and solutions obtained by dissolving each of the resins 15 alone in propylene glycol monomethyl ether acetate was coated on a magnesium fluoride wafer so that the film thickness after drying was 0.1 μ m. The prebake was carried out under conditions of 120°C for 60 seconds on a direct hot plate to form resist films. The resist films formed in such manner were assessed 20 for transmittance at a wavelength of 157 nm using the transmittance-measurement ability of the simplified F2 excimer laser exposure apparatus used above to give the results shown in Table 1.

Table 1

		Resin Film-dropping sensitivity	Transmittance	
			Resin only	Resist
Example 1	A1	2 mJ/cm ²	35%	35%
Example 2	A2	5 mJ/cm ²	36%	33%
Example 3	A3	3 mJ/cm ²	32%	30%
Example 4	A4	4.5 mJ/cm ²	38%	36%
Example 5	A5	4 mJ/cm ²	28%	26%
Example 6	A6	2.5 mJ/cm ²	33%	31%
Example 7	A7	3.5 mJ/cm ²	30%	30%
Example 8	A8	1 mJ/cm ²	44%	43%
Comparative				
Example 1	X1	8 mJ/cm ²	26%	25%
Comparative				
Example 1	X2	3 mJ/cm ²	25%	25%

Synthetic Example for Resin (A9)

Into a 100 ml flask equipped with a magnetic stirrer, 5 a cooler, a thermometer, a nitrogen introducer and a dropping funnel were charged 10.31 g of 3-perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate [obtained from Daikin Kaseihin Hanbai], 17.63 g of p-t-butoxystyrene and 31 g of methyl isobutyl ketone. After replacing the air in the vessel with 10 nitrogen, the mixture was heated to 80°C and a solution formed by dissolving 0.82 g of azobisisobutyronitrile in 11 g of methyl isobutyl ketone was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 8 hours keeping it at 80°C. Then 15 the solution was poured into a mixed solution consisting of 250 g of methanol and 100 g of water. The precipitated resin was

dissolved in methyl isobutyl ketone and concentrated to give 57.6 g of a resin solution. To this resin solution were added 62.8 g of methyl isobutyl ketone, 3.0 g of p-toluenesulfonic acid and 9.7 g of water and heated at 70°C for 15 hours. The 5 obtained reaction solution was washed 5 times with water and concentrated. Then, 300 g of propylene glycol methyl ether acetate was added and concentration was continued to give a resin solution. Amount: 65.3 g. Solid content: 27.21%. Weight average molecular weight: 14,900. This was referred to 10 as the resin A9.

Synthetic Example for Resin (A10)

Into a 200 ml flask equipped with a magnetic stirrer, a cooler, a thermometer, a nitrogen introducer and a dropping 15 funnel was charged 26.81 g of methyl isobutyl ketone. After replacing the air in the vessel with nitrogen, the mixture was heated to 84°C and a solution formed separately by dissolving 9.89 g of 3-perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl 20 methacrylate [obtained from Daikin Kaseihin Hanbai], 16.92 g of p-t-butoxystyrene and 1.97 g of azobisisobutyronitrile in 26.81 g of methyl isobutyl ketone was added dropwise over 1 hour. Then, the mixture was maintained for 8 hours keeping it at 84 25 °C. The reaction solution was poured into a mixed solution consisting of 247.23 g of methanol and 123.61 g of water over 30 minutes. The obtained resin was dissolved in methyl isobutyl ketone and concentrated to give 67.03 g of a resin solution.

To this resin solution were added 93.52 g of methyl

isobutyl ketone, 3.49 g of p-toluenesulfonic acid and 11.26 g of water and heated at 70°C for 15 hours. The obtained reaction solution was washed 5 times with water, concentrated and then added dropwise to 446.88 g of n-heptane over 30 minutes. The 5 obtained resin was filtered and vacuum-dried to give the product resin. Amount: 17.07 g. Weight average molecular weight: 4,400. This was referred to as the resin A10.

Resin X3: a resin obtained by protecting hydroxyl groups in 10 poly(p-vinylphenol) (commercial name: "VP-2500", manufactured by Nippon Soda) with isopropyl group at an average protection rate of 20%.

Examples 9 and 10 and Comparative Example 3

15 Components, listed below, were mixed and filtered through a fluorine resin filter having a pore diameter of 0.2 μm to give resist solutions.

Resin (as solid content)	10 parts
20 Cross-linking agent: hexamethoxymethyl melamine	0.5 part
Acid generating agent: N-(isopropylsulfonyloxy)succinimide	1.1 part
Quencher: 1,3-di(4-pyridyl)propane	0.0125 part
25 Solvent (including solvent derived from the resin solution): propylene glycol monomethyl ether acetate	100 parts

An organic reflection-preventing membrane having a thickness of 600 angstrom, which was prepared by applying a composition "DUV-42" for organic reflection-preventing membrane, manufactured by Brewer, and baking under conditions of 215°C for 60 seconds, was formed on a silicon wafer. The resist solution obtained above was applied on said wafer with a spin coater so that the film thickness after drying was 0.523 μm . After applying the resist solution, the wafer was pre-baked on a direct hotplate under conditions of 100°C for 60 seconds. The wafer having a resist film formed thereon was irradiated with a KrF eximer stepper ["NSR-2205 EX12B", manufactured by Nikon, NA = 0.55, σ = 0.8] through a line-and-space pattern, changing stepwise the exposure amount. The exposed wafer was subjected to post-exposure baking (PEB) on a hot plate under conditions of 105°C for 60 seconds. Then the wafer was subjected to paddle development with 2.38% by weight aqueous tetramethyl ammonium hydroxide solution for 60 seconds. The developed line-and-space pattern was observed by a scanning electron microscope and assessed for the effective sensitivity and the resolution by the following methods:

Effective sensitivity: This is expressed in the minimum amount of exposure which gave 1 : 1 line-and-space pattern of 0.20 μm .

Resolution : This is expressed in the minimum size which gave line-and-space pattern spitted at the exposure amount of the effective sensitivity.

The resist solutions prepared as above and solutions obtained by dissolving the resin alone in propylene glycol monomethyl ether acetate were coated on magnesium fluoride wafers so that the film thickness after drying was 0.1 μm . The 5 prebake was carried out under conditions of 100°C for 60 seconds on a direct hot plate to form resist films. The resist films formed in such manner were assessed for transmittance at a wavelength of 157 nm using the transmittance-measurement ability of the simplified F2 excimer laser exposure apparatus 10 ("VUVES-4500", manufactured by Lithotec Japan) to give the results shown in Table 2.

Table 2

	Resin	Transmittance		Effective sensitivity (KrF)	Resolution (KrF)
		Resin only	Resist		
Example 9	A9	40%	40%	18 mJ/cm ²	0.16 μm
Example 10	A10	39%	38%	90 mJ/cm ²	0.15 μm
Comparative Example 3	X3	27%	27%	27 mJ/cm ²	0.16 μm

15 Synthetic Example for Resin (A11)

Into a four-necked flask equipped with a magnetic stirrer, a nitrogen introducer, a Dimroth condenser, a thermometer and a dropping funnel were charged 9.37 g of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate, 9.44 g of 1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate [obtained 20 from Tokyo Kasei Industries], 0.263 g of azobisisobutyronitrile and 40.9 g of methyl isobutyl ketone. The air in the vessel was replaced with nitrogen. Then, flowing

nitrogen stream in the system, the mixture was heated to 80 °C with an oil bath and maintained the temperature for about 7 hours. After cooling, the reaction solution was poured into 1 dm³ of methanol with stirring. After continuing the stirring for 30 minutes, the solution was filtered to give 25.8 g of white powders. The white powders were dried under reduced pressure at 60°C for about 6 hours to give 8.4 g of a resin. Yield: 45%. Weight average molecular weight: 10,200. This was referred to as the resin A11.

10

Examples 11 and Comparative Example 4

Components listed below were mixed and filtered through a fluorine resin filter having a pore diameter of 0.2 μm to give resist solutions.

15

Resin (as solid content)	10 parts
Acid generating agent:	
p-tolyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate	
("MDS-205", obtained from Midori Chemicals)	0.2 part
20 Quencher: dicyclohexylmethylamine	0.015 part
Solvent:	100 parts

Example: 2-heptanone

Comparative Example: propylene glycol monomethyl ether acetate/γ-butyrolactone (95/5)

25

An organic reflection-preventing membrane having a thickness of 1,600 angstrom, which was prepared by applying a composition "DUV-30J-14" for organic reflection-preventing

membrane, manufactured by Brewer, and baking under conditions of 215°C for 60 seconds, was formed on a silicon wafer. The resist solution obtained above was applied on said wafer with a spin coater so that the film thickness after drying was 0.39 5 μm . After applying the resist solution, the wafer was pre-baked on a direct hotplate under conditions of 120°C for 60 seconds. The wafer having a resist film formed thereon was irradiated with an ArF eximer stepper ["NSR ArF", manufactured by Nikon, NA = 0.55, σ = 0.6] through a line-and-space pattern, 10 changing stepwise the exposure amount. The exposed wafer was subjected to post-exposure baking (PEB) on a hot plate under conditions of 120°C for 60 seconds. Then the wafer was subjected to paddle development with 2.38% by weight aqueous tetramethyl ammonium hydroxide solution for 60 seconds. The 15 developed line-and-space pattern was observed by a scanning electron microscope and the effective sensitivity and the resolution were assessed by the following methods:

Effective sensitivity: This is expressed in the minimum 20 amount of exposure which gave 1 : 1 line-and-space pattern of 0.18 μm .

Resolution : This is expressed in the minimum size which gave line-and-space pattern spitted at the exposure amount of the effective sensitivity.

25

The resist solutions prepared as above and solutions obtained by dissolving the resin alone in propylene glycol monomethyl ether acetate were coated on magnesium fluoride

wafers so that the film thickness after drying was 0.1 μm . The prebake was carried out under conditions of 120°C for 60 seconds on a direct hot plate to form resist films. The resist films formed in such manner were assessed for transmittance at a 5 wavelength of 157 nm using the transmittance-measurement ability of the simplified F2 excimer laser exposure apparatus ("VUVES-4500", manufactured by Lithotec Japan) to give the results shown in Table 3.

10 Table 3

	Resin	Transmittance		Effective sensitivity	Resolution
		Resin only	Resist		
Example 11	A11	30%	30%	42 mJ/cm ²	0.16 μm
Comparative Example 4	X2	25%	25%	36 mJ/cm ²	0.16 μm

Synthetic Example for Resin (A12)

15 Into a 100 ml flask equipped with a stirrer, a cooler, a thermometer and a nitrogen introducer were charged 9.73 g of p-acetoxy styrene, 2.56 g of t-butyl acrylate, 7.96 g of 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate [obtained from Daikin Industries Co. Ltd.], and 13.51 g of isopropyl alcohol. After replacing the air in the vessel with nitrogen, the mixture was heated to 80°C and a solution formed 20 by dissolving 0.41 g of azobisisobutyronitrile in 6.75 g of isopropyl alcohol was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 6 hours keeping it at 80°C. Thereafter, the reaction mixture was poured into a mixed solution of methanol and water to precipitate the resin which

was then filtered and dried to give 15.69 g of resin.

Into a 100 ml flask equipped with a stirrer, a cooler, a thermometer and a nitrogen introducer were charged 15.69 g of the resin obtained above, 1.57 g of 4-dimethylaminopyridine 5 and 47.07 g of methanol, and the mixture was kept for 15 hours under reflux. Then, after cooling, the mixture was neutralized with 0.93 g of glacial acetic acid. The neutralized mixture was charged to 784.50 g of water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal. The resin crystal 10 was dissolved in acetone and the obtained solution was charged to water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal, and this operation is repeated three times. Then, the crystal thus obtained was dried to obtain 12.59 g of resin. The weight average molecular weight was 15 37,000 and the molecular weight distribution was 3.72.

Hereinafter, this resin is expressed as "Resin A 12".

Synthetic Example for Resin (A13)

Into a 100 ml flask equipped with a stirrer, a cooler, 20 a thermometer and a nitrogen introducer were charged 9.73 g of p-acetoxystyrene, 4.69 g of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate, 7.96 g of 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate [obtained from Daikin Industries Co. Ltd.], and 13.92 g of isopropyl alcohol. After replacing the air in the 25 vessel with nitrogen, the mixture was heated to 80°C and a solution formed by dissolving 0.41 g of azobisisobutyronitrile in 7.46 g of isopropyl alcohol was added dropwise over 30 minutes. Then, the mixture was maintained for 6 hours keeping it at 80

°C. Thereafter, the reaction mixture was poured into a mixed solution of methanol and water to precipitate the resin which was then filtered and dried to give 22.08 g of resin.

5 Into a 300 ml flask equipped with a stirrer, a cooler, a thermometer and a nitrogen introducer were charged 22.08 g of the resin obtained above, 2.21 g of 4-dimethylaminopyridine and 110 g of methanol, and the mixture was kept for 15 hours under reflux. Then, after cooling, the mixture was neutralized with 2.21 g of glacial acetic acid. The neutralized mixture 10 was charged to 2000 g of water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal. The resin crystal was dissolved in acetone and the obtained solution was charged to water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal, and this operation is repeated three 15 times. Then, the crystal thus obtained was dried to obtain 11.51 g of resin. The weight average molecular weight was 30,900 and the molecular weight distribution was 1.99.

Hereinafter, this resin is expressed as "Resin A 13".

20 Resin X4

25 TSM-4, a terpolymer of t-butylacrylate, styrene and p-hydroxystyrene manufactured by Maruzen Petrochemical Co., Ltd., is hereinafter expressed as "Resin X4". The polymerization ratio of t-butylacrylate, styrene and p-hydroxystyrene in Resin X4 was measured with a nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) spectrometer, and it is about 20/20/60.

Synthetic Example for Resin (X5)

(1) Into a flask were charged 39.7 g (0.245 mol) of p-acetoxy styrene, 24.6 g (0.105 mol) of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate and 128.6 g of isopropyl alcohol. After replacing the air in the vessel with nitrogen, the mixture was heated to 5 75°C and a solution formed by dissolving 4.84 g (0.021 mol) of dimethyl 2,2-azobis(2-methylpropionate) in 9.7 g of isopropyl alcohol was added dropwise. Then, the mixture was maintained for 30 minutes at 75°C, and for 11 hours under reflux. Thereafter, the reaction mixture was diluted with acetone and 10 the obtained solution was charged to heptane to precipitate the resin which was then filtered. The resin obtained by the filtration was dried to give 54.1 g of crystal of copolymer of p-acetoxy styrene and 2-methyl-2-adamantyl methacrylate.

(2) Into a flask were charged 53.2 g of the copolymer of p-acetoxy styrene and 2-methyl-2-adamantyl methacrylate, 5.3 g (0.043 mol) of 4-dimethylaminopyridine and 159.5 g of methanol, and the mixture was kept for 20 hours under reflux. Then, after cooling, the mixture was neutralized with 3.92 g (0.065 mol) of glacial acetic acid. The neutralized mixture was charged 15 to water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal. The resin crystal was dissolved in acetone and the obtained solution was charged to water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin 20 crystal, and this operation is repeated three times. Then, the crystal thus obtained was dried to give 41.2 g of crystal of copolymer of p-hydroxy styrene and 2-methyl-2-adamantyl 25 methacrylate. The weight average molecular weight was 8,100 and the molecular weight distribution was 1.68. The

polymerization ratio of p-acetoxystyrene and 2-methyl-2-adamantyl methacrylate was measured with a nuclear magnetic resonance ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrometer, and it is about 70/30. Hereinafter, this resin is expressed as "Resin X5".

5

Synthetic Example for Resin (X6)

(1) Into a flask were charged 45.4 g (0.28 mol) of p-acetoxystyrene, 16.4 g (0.07 mol) of 2-methyl-2-adamantyl methacrylate and 123.6 g of isopropyl alcohol. After replacing the air in the vessel with nitrogen, the mixture was heated to 75°C and a solution formed by dissolving 4.84 g (0.021 mol) of dimethyl 2,2-azobis(2-methylpropionate) in 9.7 g of isopropyl alcohol was added dropwise. Then, the mixture was maintained for 30 minutes at 75°C, and for 11 hours under reflux.

10 Thereafter, the reaction mixture was diluted with acetone and the obtained solution was charged to heptane to precipitate the resin which was then filtered. The resin obtained by the filtration was dried to give 54.2 g of crystal of copolymer of p-acetoxystyrene and 2-methyl-2-adamantyl methacrylate.

15 (2) Into a flask were charged 53.0 g of the copolymer of p-acetoxystyrene and 2-methyl-2-adamantyl methacrylate, 5.3 g (0.043 mol) of 4-dimethylaminopyridine and 159.0 g of methanol, and the mixture was kept for 20 hours under reflux. Then, after cooling, the mixture was neutralized with 3.13 g (0.052 mol) of glacial acetic acid. The neutralized mixture was charged to water to precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal. The resin crystal was dissolved in acetone and the obtained solution was charged to water to

precipitate the resin which was then filtered to obtain a resin crystal, and this operation is repeated three times. Then, the crystal thus obtained was dried to give 37.8 g of crystal of copolymer of p-hydroxystyrene and 2-methyl-2-adamantyl 5 methacrylate. The weight average molecular weight was about 7,900 and the molecular weight distribution was 1.72. The polymerization ratio of p-acetoxyxystyrene and 2-methyl-2-adamantyl methacrylate was measured with a nuclear magnetic resonance ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrometer, and it is about 80/20. 10 Hereinafter, this resin is expressed as "Resin X6".

Example 12 and Comparative Example 5

Components listed below were mixed and filtered through a fluorine resin filter having a pore diameter of $0.2\text{ }\mu\text{m}$ to give 15 resist solutions.

Resin	10 parts
Acid generating agent:	
bis(4-tert-butylphenyl)iodonium camphor sulfonate	
20	0.52 part
Quencher: tripropanol amine	0.052 part
Solvent: ethyl lactate	100 parts

Example 13 and Comparative Example 6

25 Components listed below were mixed and filtered through a fluorine resin filter having a pore diameter of $0.2\text{ }\mu\text{m}$ to give resist solutions.

Resin	10 parts
Acid generating agent:	
	bis(4-tert-butylphenyl)iodonium camphor sulfonate
	0.52 part
5 Quencher: 2,6-diisopropyl aniline	0.052 part
Solvent: methyl amyl ketone	100 parts

The resist solutions prepared as above were coated on silicon wafers which had been treated with hexamethylsilazane 10 at 23°C for 20 seconds so that the film thickness after drying was 0.1 μm. The prebake was carried out under conditions of 130°C for 60 seconds on a direct hot plate. The wafers having a resist film formed in such manner were exposed with a simplified F2 excimer laser exposure apparatus ["VUVES-4500" 15 obtained from Lithotec Japan] through an open frame, changing stepwise the amount of exposure. After exposure, the wafers were subjected to post-exposure bake (PEB) at a temperature of 140°C for 60 seconds on a hot plate and then to paddle development in 2.38% aqueous tetramethylammonium hydroxide solution for 60 20 seconds. Wafers obtained after development were assessed by visual observation and the minimum exposure at which the resist film dropped (film-dropping sensitivity) was determined to give the results shown in Table 4.

On other hand, each of the resist solutions prepared as 25 above and solutions obtained by dissolving each of the resins alone in propylene glycol monomethyl ether acetate was coated on a magnesium fluoride wafer so that the film thickness after drying was 0.1 μm. The prebake was carried out under conditions

of 130°C for 60 seconds on a direct hot plate to form resist films. The resist films formed in such manner were assessed for transmittance at a wavelength of 157 nm using a vacuum ultra-violet spectrometer (VUV-200, manufactured by JASCO 5 Corporation) to give the results shown in Table 4.

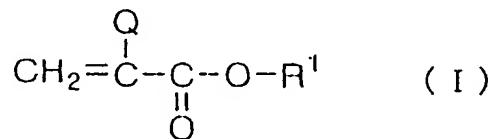
Table 4

	Resin	Film-dropping sensitivity	Transmittance	
			Resin only	Resist
Example 12	A12	2.5 mJ/cm ²	30%	31%
Example 13	A13	0.5 mJ/cm ²	27%	27%
Comparative				
Example 5	X4	2 mJ/cm ²	24%	25%
Comparative				
Example 6	X5/X6=1	3 mJ/cm ²	21%	22%

The resist composition of the present invention exhibits 10 a high transmittance in a light exposure using a light source having a wavelength of 170 nm or less, for example, F2 excimer laser at 157 nm. The resist composition also exhibits a high resolution in KrF or ArF light exposure and has a sufficient contrast. Therefore, the resist composition can exhibit an 15 excellent performance as a resist of chemical amplification type using a light source having a wavelength of 170 nm or less.

CLAIMS

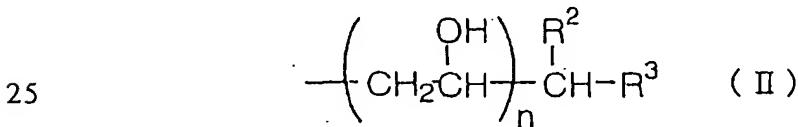
1. A chemical amplification type resist composition comprising a radiation sensitive compound; and
- 5 a binder resin which is soluble in alkali by itself or becomes soluble in alkali by a chemical change caused by the action of the radiation sensitive compound after irradiation, and has a polymerization unit derived from a monomer of formula (I):



10

wherein Q represents hydrogen, methyl or a fluoroalkyl having 1 to 4 carbon atoms; R¹ represents an alkyl having 1 to 14 carbon atoms which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl or alicyclic ring, or an alicyclic or lactone ring which may be optionally substituted with halogen, hydroxyl or alkyl; provided that at least one of Q and R¹ has at least one fluorine atom.

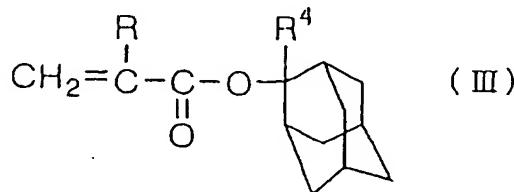
- 15 2. A composition according to claim 1 wherein Q is a trifluoromethyl group.
3. A composition according to claim 1 to 2 wherein R¹ is a fluoroalkyl having 1 to 14 carbon atoms which is substituted with at least one fluorine and which may be optionally substituted with a hydroxyl group.
- 20 4. A composition according to claim 3 wherein the fluoroalkyl having 1 to 14 carbon atoms which is substituted with at least one fluorine and which may be optionally substituted with a hydroxyl group is of formula (II):



25

wherein R² represents hydrogen, an alkyl or a fluoroalkyl, R³ represents a fluoroalkyl, the total number of carbon atoms in R² and R³ is 1 to 11, and n represents 0 or 1.

5. A composition according to any one of claims 1 to 4 which is of positive type and wherein the radiation sensitive compound is an active agent which generates an acid or a base by the action of radiation.
6. A composition according to claim 5, wherein the binder resin has a protective group cleavable by the action of an acid or a base, and is insoluble or difficultly soluble in alkali but becomes soluble in alkali after said protective group is cleaved by the action of an acid or a base.
7. A composition according to claim 5 or 6, wherein the binder resin has a unit derived from a 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate of formula (III):

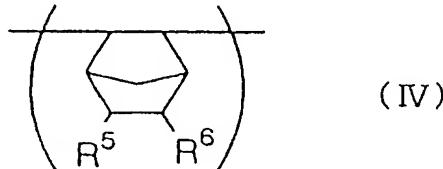


15 wherein R represents hydrogen, methyl or a fluoroalkyl having 1 to 4 carbon atoms, and R⁴ represents an alkyl, in addition to the polymerization unit derived from the monomer of formula (I); and

the radiation sensitive compound is an acid generating agent which generates an acid by the action of radiation.

20 8. A composition according to any one of claims 5 to 7, wherein the binder resin has

an alicyclic olefin unit of formula (IV):



wherein R⁵ and R⁶, which are the same as or different from each other, represent hydrogen, an alkyl having 1 to 3 carbon atoms, a hydroxyalkyl having 1 to 3 carbon atoms, carboxyl, cyano or a group -COOR⁷ wherein R⁷ is an alcohol residue, or R⁵ and R⁶ together form a carboxylic acid anhydride residue -C(=O)OC(=O)-,

and an unsaturated dicarboxylic acid anhydride unit selected from maleic anhydride and itaconic anhydride, in addition to the polymerization unit derived from the monomer of formula (I).

9. A composition according to any one of claims 1 to 4 wherein the binder resin is soluble in alkali, and which is of negative type and comprises a cross-linking agent in addition to the binder resin and the radiation sensitive component.
10. A composition according to claim 1 substantially as hereinbefore described in any one of Examples 1 to 13.



Application No: GB 0027168.4
Claims searched: 1-10

Examiner: Carol Davies
Date of search: 20 December 2000

Patents Act 1977
Search Report under Section 17

Databases searched:

UK Patent Office collections, including GB, EP, WO & US patent specifications, in:

UK Cl (Ed. R): G2C (CRPC, CRM)

Int Cl (Ed. 7): G03F 7/004, 7/038, 7/039

Other: ONLINE: EPODOC, JAPIO, WPI

Documents considered to be relevant:

Category	Identity of document and relevant passage	Relevant to claims
A	JP 100239846 A (FUJI) See WPI & PAJ Abstracts	
X	US 5665527 (IBM) See whole document, especially Example in column 6.	1, 5 & 6 at least
A	US 5660969 (FUJITSU) See column 1 line 46 to column 2 line 33.	

X	Document indicating lack of novelty or inventive step	A	Document indicating technological background and/or state of the art.
Y	Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of same category.	P	Document published on or after the declared priority date but before the filing date of this invention.
&	Member of the same patent family	E	Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of this application.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006501

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/039
 C08F220/18
 C08F220/22
 C08F222/04
 C08F232/00
 C08K 5/00
 C08L 33/06
 C08L 33/16
 C08L 35/00
 C08L 45/00
 G03F 7/004
 G03F 7/038
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-332641

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
 HASHIMOTO KAZUHIKO
 MIYA YOSHIKO
 INOUE HIROTAKA

(30)Priority

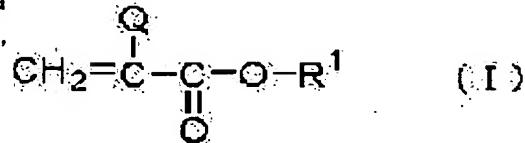
Priority number : 11318116	Priority date : 09.11.1999	Priority country : JP
2000029159	07.02.2000	
2000029156	07.02.2000	JP
2000119397	20.04.2000	JP
		JP

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition, superior in transmittance to a light of ≤ 170 nm wavelength and suitable particularly for use in F2 excimer laser lithography.

SOLUTION: The chemical amplification resist composition contains a resin binder and a radiation-sensitive compound. The resin binder is alkali-soluble or is made alkali-soluble by chemical changes caused by the action of the radiation sensitive compound after irradiation and has a polymerization unit, derived from a monomer of formula (I) (where Q is H, methyl or a 1-4C fluoroalkyl; R1 is a 1-14C alkyl which may be substituted by halogen, hydroxyl or an alicyclic ring, or an alicyclic or lactone ring which in turn may be substituted by halogen, hydroxyl or alkyl; and at least one of Q and R1 has at least one fluorine atom).



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-6501

(P 2 0 0 2 - 6 5 0 1 A)

(43)公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601
C08F220/18		C08F220/18	2H025
220/22		220/22	4J002
222/04		222/04	4J100
232/00		232/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-332641 (P 2000-332641)	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成12年10月31日 (2000.10.31)	(72)発明者	上谷 保則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-318116	(72)発明者	橋本 和彦 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平成11年11月9日 (1999.11.9)	(74)代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願2000-29159 (P 2000-29159)		
(32)優先日	平成12年2月7日 (2000.2.7)		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願2000-29156 (P 2000-29156)		
(32)優先日	平成12年2月7日 (2000.2.7)		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

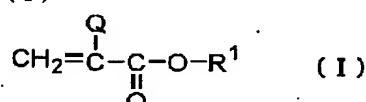
(54)【発明の名称】化学增幅型レジスト組成物

(57)【要約】

位を有する化学增幅型レジスト組成物。

【課題】170nm以下の波長の光に対する透過率に優れ、特にF₂エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供する。

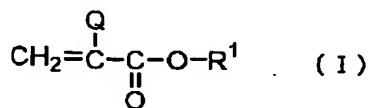
【解決手段】バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、該バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の該感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであつて、下式 (I)



(式中、Qは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。)で示されるモノマーから導かれる重合单

【特許請求の範囲】

【請求項1】バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、該バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の該感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式(I)

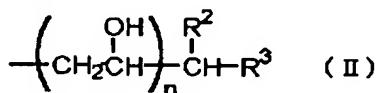


(式中、Qは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。)で示されるモノマーから導かれる重合単位を有することを特徴とする化学增幅型レジスト組成物。

【請求項2】式(I)におけるQが、トリフルオロメチルである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】式(I)におけるR¹が、少なくとも1個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数1~14のフルオロアルキルである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】少なくとも1個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数1~14のフルオロアルキルが下式(II)

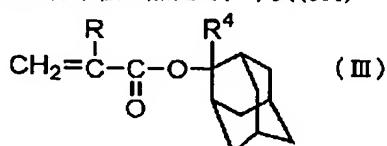


(式中、R²は水素、アルキル又はフルオロアルキルを表し、R³はフルオロアルキルを表し、R²とR³の合計炭素数は1~11である。nは0または1を表す。)で示される基である請求項3記載の組成物。

【請求項5】感放射線化合物が放射線の作用により酸又は塩基を発生する活性化合物であって、ポジ型に作用する請求項1~4いずれかに記載の組成物。

【請求項6】バインダー樹脂が酸又は塩基の作用で解離する基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸又は塩基の作用でアルカリ可溶性となる請求項5記載の組成物。

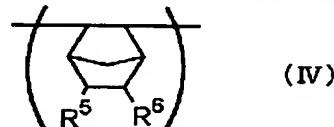
【請求項7】バインダー樹脂が、式(I)のモノマーから導かれる重合単位に加えて、下式(III)



(式中、Rは水素又はメチルを表し、R⁴はアルキル

を表す)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位を有し、感放射線化合物が、放射線の作用により酸を発生する酸発生剤である請求項5又は6記載の組成物。

【請求項8】バインダー樹脂が、式(I)のモノマーから導かれる重合単位に加えて、下式(IV)



(式中、R⁵及びR⁶は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COO R' (R'はアルコール残基である)を表すか、又はR⁵とR⁶が一緒になつて、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。)並びに無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位で示される脂環式オレフィンの重合単位を含有する請求項5~7いずれかに記載の組成物。

【請求項9】バインダー樹脂がそれ自身アルカリ可溶性であり、さらに架橋剤を含有し、ネガ型に作用する請求項1~4いずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学增幅型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表される如く、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと年々短波長になってきており、さらに次世代の露光光源として波長157nmのF₂エキシマレーザーが有望視されている。

【0003】KrFエキシマレーザー露光用には、露光により発生する酸の触媒作用を利用したいわゆる化学增幅型レジストが、感度に優れることから多く用いられている。そしてF₂エキシマレーザー露光用にも、感度の点で化学增幅型レジストが使われる可能性が高い。

【0004】ArFエキシマレーザー露光用のレジストには、ポリビニルフェノール系の樹脂が用いられてきた。一方、ArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるため

に、芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような脂環式の樹脂としては、D. C. Hofer, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 9, No. 3, 387-398 (1996) に記載されるような各種のものが知られている。また、S. Takechi et al, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 9, No. 3, 475-487 (1996) や特開平9-73173号公報には、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの重合体又は共重合体を化学增幅型レジストの樹脂として用いた場合には、2-メチル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂してボジ型に作用するとともに、高いドライエッキング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。

【0004】しかしながら、従来のKrFエキシマレーザー露光やArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いられている樹脂は、170nm以下の波長の光、例えば、波長157nmのF₂エキシマレーザーに対して、充分な透過率を示さなかった。透過率が低いと、プロファイル、コントラスト、感度などの諸性能に悪影響を及ぼす。

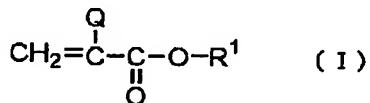
【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、170nm以下の波長の光に対する透過率に優れ、特にF₂エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供することにある。本発明者らは、レジスト組成物を構成する樹脂として、特定のモノマーに由来する重合単位を有する樹脂を用いることにより、157nmのF₂エキシマレーザーの波長における透過率の改良ができるを見出しつつ、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであつて、下式(I)

【0007】



【0008】(式中、Qは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。)で示されるモノマーから導かれる重合単位を有する化学增幅型のレジスト組成物を提供するものである。

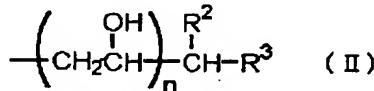
【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、上記式(I)に示すとおり、Q、R¹のうちの少なくとも一方が、少なくとも1個のフッ素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する重合単位を有する樹脂を用いる。ここでQは、水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表すが、このフルオロアルキルは、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。またこのフルオロアルキルは、少なくとも1個のフッ素原子を有していればよいが、フッ素原子を2個以上有しているのが好ましい。トリフルオロメチル基のものが入手が容易なことから、現実的である。

【0010】またR¹は、ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表す。ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキルは、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。ここでハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素等が挙げられる。脂環式環としては、例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル環、ビシクロ[4.3.0]ノニル環、ビシクロ[4.4.0]デカニル環、トリシクロ[5.2.1.0^{4,5}]デカニル環、アダマンチル環等が挙げられる。なかでも少なくとも1個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数1~14のフルオロアルキルが好ましい。ハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環におけるアルキル基は、炭素数が1~4程度の低級アルキル基であるのが通常である。炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。ハロゲンとしては、例えば上記と同様なものが、脂環式環としては、例えば上記と同様な脂環式環が挙げられる。またラクトン環としては、例えば2-オキソオキセタン-3-イル環、2-オキソオキソラン-3-イル環、2-オキソオキサン-3-イル環、2-オキセバノン-3-イル環等が挙げられる。

【0011】R¹が少なくとも1個のフッ素原子を有している場合は、市場からモノマー(I)の入手のしやすさを考慮すると、R¹は下式(II)

【0012】



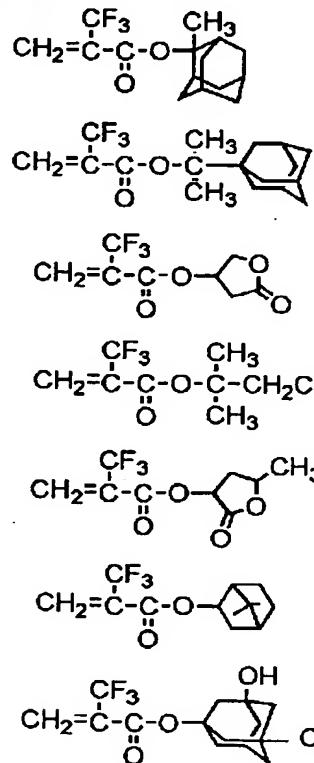
(式中、R²は水素、アルキル又はフルオロアルキルを表し、R³はフルオロアルキルを表し、R¹とR³の合計炭素数は1~11である。nは0または1を表す。)であることが好ましい。ここにおけるアルキル、フルオロアルキルは、炭素数が3以上である場合は、直鎖でも分岐していてもよい。またフルオロアルキルは、少なくとも1個のフッ素原子を有しておれば良いが、フッ素原

子を2個以上有しているものが好ましい。もちろんパーカーフルオロアルキルであっても良い。また水酸基が置換されている場合は、親水性が増大する結果、現像液へのなじみを向上し得る。

【0013】式(1)で示される(メタ)アクリル酸フルオロアルキルの具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0014】アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、アクリル酸1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシル、メタクリル酸1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシル、

【0015】メタクリル酸 3-(パーフルオロ-3-メ

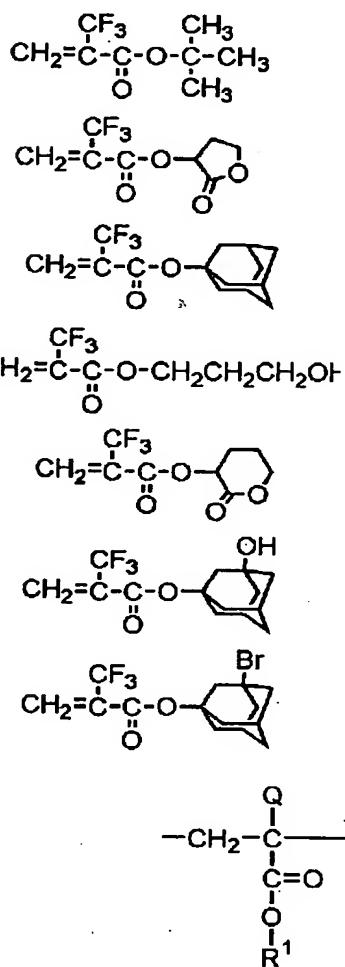


など。

【0017】このような式(I)で示されるモノマーの重合によって、下式(Ia)で示される単位が形成されることになる。

[0018]

チルプチル) - 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸
3 - (パーカルオロ - 5 - メチルヘキシル) - 2 - ヒドロ
キシプロピル、メタクリル酸 3 - (パーカルオロ - 7 -
メチルオクチル) - 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリ
ル酸 3 - (パーカルオロブチル) - 2 - ヒドロキシプロ
ピル、メタクリル酸 3 - (パーカルオロヘキシル) - 2
- ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3 - (パーカルオ
ロオクチル) - 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸
3 - (パーカルオロ - 3 - メチルブチル) - 2 - ヒドロキ
シプロピル、アクリル酸 3 - (パーカルオロ - 5 - メチ
ルヘキシル) - 2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3
- (パーカルオロ - 7 - メチルオクチル) - 2 - ヒドロキ
シプロピル、アクリル酸 3 - (パーカルオロブチル) -
2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3 - (パーカルオ
ロヘキシル) - 2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3
- (パーカルオロオクチル) - 2 - ヒドロキシプロピル、
【0016】



【0019】式中、 Q 及び R' は先に定義したとおりである。

【0020】また、本発明に用いるバインダー樹脂は、
50 それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後に後

述する感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものである。このような、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる性質は、アルカリ現像タイプの化学增幅型レジストに一般的に求められるものであり、したがって、化学增幅型レジストにおいて従来から知られている技術を応用して、このような性質を付与することができる。

【0021】バインダー樹脂がそれ自身アルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となるものであり、当該バインダー樹脂を含むレジスト膜の放射線照射部がアルカリ現像によって除去される場合は、ポジ型レジストとなる。すなわち、化学增幅型のポジ型レジストは、放射線照射部で感放射線化合物から発生した酸又は塩基が、その後の熱処理 (post exposure bake) によって拡散し、樹脂等の保護基を解離させるとともに酸又は塩基を再生することにより、その放射線照射部をアルカリ可溶化する。化学增幅型ポジ型レジストには、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、このバインダー樹脂及び感放射線化合物に加えて、酸又は塩基の作用により解離しうる保護基を有し、それ自身はアルカリ可溶性バインダー樹脂に対して溶解抑制能を持つが、酸又は塩基の作用により上記保護基が解離した後はアルカリ可溶性となる溶解抑制剤を含有するものと、バインダー樹脂が酸又は塩基の作用により解離しうる保護基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸又は塩基の作用により上記保護基が解離した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

【0022】一方、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、当該バインダー樹脂を含むレジスト膜の放射線照射部が硬化し、アルカリ現像によって放射線の照射されていない部分が除去される場合は、ネガ型レジストとなる。すなわち、化学增幅型のネガ型レジストは通常、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、このバインダー樹脂及び感放射線成分に加えて架橋剤を含有し、放射線照射部で感放射線化合物から発生した酸又は塩基がその後の熱処理 (post exposure bake) によって拡散し、架橋剤に作用してその放射線照射部のバインダー樹脂を硬化させ、アルカリ不溶化させる。

【0023】本発明で用いるバインダー樹脂におけるアルカリ可溶性部位は、例えば、フェノール骨格を有する単位や、(メタ)アクリル酸エステル骨格を有し、エステルのアルコール側に脂環式環及びカルボキシル基を有する単位、不飽和カルボン酸の単位などである。具体的には、ビニルフェノール単位、イソプロペニルフェノール単位、(メタ)アクリル酸の脂環式エステルであって、その脂環式環にカルボキシル基を有する単位、(メタ)アクリル酸単位などが挙げられる。このようなアルカリ可溶性の単位を比較的多く存在させることによ

り、その樹脂自体がアルカリ可溶性となる。もちろん、これらの単位とともに、アルカリ不溶性の単位が存在していてもよく、例えば、ビニルフェノール単位又はイソプロペニルフェノール単位の水酸基の一部がアルキルエーテル化された混合単位を有する樹脂、ビニルフェノール又はイソプロペニルフェノールと他の重合性不飽和化合物との共重合によって得られる混合単位を有する樹脂、(メタ)アクリル酸の脂環式エステルと(メタ)アクリル酸との共重合によって得られる混合単位を有する樹脂なども、全体としてアルカリ可溶であれば、本発明で規定するそれ自身アルカリ可溶性である樹脂となりうる。

【0024】一方、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性になる樹脂をバインダーとする場合、このような性質を有する部位は、例えば、先に例示したフェノール骨格を有する単位やカルボキシル基を有する単位のようなアルカリ可溶性単位に、アルカリ現像液に対して溶解抑制能を持つが、酸又は塩基の作用により解離しうる保護基を導入したものでありうる。アルカリ現像液に対しては溶解抑制能を持つが、酸又は塩基に対して不安定な基は、公知の各種保護基であることができる。

【0025】アルカリ現像液に対しては溶解抑制能を持つが、酸に対して不安定な基としては、例えば、tert-ブチル、tert-ブロキシカルボニル及びtert-ブロキシカルボニルメチルのような4級炭素が酸素原子に結合する基；テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-エトキシエチル、1-(2-メチルプロポキシ)エチル、1-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチル及び1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルのようなアセタール型の基；3-オキソシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロン-4-イル(メバロニックラクトンから導かれる)及び2-アルキル-2-アダマンチルのような非芳香族環状化合物の残基などが挙げられ、これらの基が、フェノール性水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。これらの保護基は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に、公知の保護基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物を一つのモノマーとする共重合を行うことによって、樹脂中に導入することができる。

【0026】一方、塩基に対して不安定な基の例としては、アルキルカーバメート又はシクロアルキルカーバメート系の基が挙げられる。具体的には例えば、フェノール骨格を有し、そのフェノール性水酸基の一部がアルキルカルバモイルオキシ基やシクロアルキルカルバモイルオキシ基で置き換えた単位を有する樹脂が、このようなタイプのバインダー樹脂となりうる。

【0027】本発明では、バインダー樹脂中に、前記式(I)で示されるモノマー中にアルカリ可溶性基を有する重合単位又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する場合以外は、前記式(I)で示されるモノマーから導かれる重合単位に加えて、以上説明したようなアルカリ可溶性基を有する重合単位又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する重合単位を存在させることになる。その場合、この樹脂は、式(I)で示されるモノマーを一つのモノマーとし、アルカリ可溶性基を有するか、又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する重合性不飽和化合物を別のモノマーとして、共重合を行うことにより、製造される。共重合自体は常法に従って行うことができ、例えば、適当な溶媒中に各モノマーを溶解し、重合開始剤の存在下に重合を開始し、反応を進めればよい。また、例えばビニルフェノールやイソプロペニルフェノールの単位における水酸基を、アルキルや放射線照射後に感放射線化合物の作用により脱離する基で修飾する場合は、式(I)で示されるモノマーとビニルフェノール又はイソプロペニルフェノールとを共重合させた後、ビニルフェノール単位又はイソプロペニルフェノール単位の水酸基を修飾するのが一般的である。

【0028】式(I)のモノマーから導かれる重合単位をバインダー樹脂中に組み込むことにより、この樹脂は、170nm以下の波長の光、例えば波長157nmのF₂エキシマレーザーに対する透過率に優れたものとなる。したがって、式(I)のモノマーから導かれる重合単位は、このような性能が達成でき、かつ樹脂自身がアルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後に感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となる範囲で存在させればよい。レジストの種類やタイプにもよるが、一般的には、式(I)のモノマーから導かれる重合単位の割合は、樹脂全体のうち、10～100モル%程度の範囲から適宜選択すればよい。

【0029】アルカリ可溶性の単位を比較的多く存在させることにより、その樹脂自身がアルカリ可溶性となる。それ自身がアルカリ可溶性であるバインダー樹脂は、溶解抑止剤及び感放射線化合物と組み合わせて、ポジ型レジストとすることができる、また架橋剤及び感放射線化合物と組み合わせて、ネガ型レジストとことができる。

【0030】アルカリ可溶性樹脂自体をバインダーとし、ポジ型レジストとする場合に用いられる溶解抑止剤は、フェノール系化合物のフェノール性水酸基を、アルカリ現像液に対しては溶解抑止能を持つが、酸又は塩基の作用により解裂する基で保護した化合物でありうる。酸の作用により解裂する基としては、例えば、tert-ブロトキシカルボニル基が挙げられ、これがフェノール性水

酸基の水素に置換することになる。酸の作用により解裂する基を有する溶解抑止剤には、例えば、2, 2-ビス(4-tert-ブロトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、ビス(4-tert-ブロトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、3, 5-ビス(4-tert-ブロトキシカルボニルオキシフェニル)-1, 1, 3-トリメチルイソダンなどが含まれる。一方、塩基の作用により解裂する基としては、例えば、アルキルカーバメート又はシクロアルキルカーバメート系の基が挙げられ、フェノール性水酸基をアルキルカルバモイルオキシ基やシクロアルキルカルバモイルオキシ基で置き換えた化合物が、塩基の作用により解裂する基を有する溶解抑止剤となりうる。このような溶解抑止剤を用いる場合は、バインダー樹脂とともにバインダー成分に含めて考慮するのが好都合である。

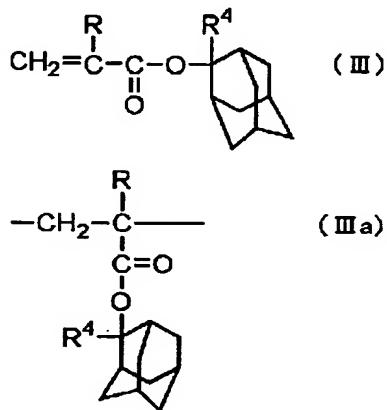
【0031】アルカリ可溶性樹脂自体をバインダーとし、ネガ型レジストとする場合に用いられる架橋剤は、酸又は塩基の作用によりバインダー樹脂を架橋させるものであればよい。架橋剤は一般に、酸の作用により架橋

20 反応を起こすものであることが多く、通常は、メチロール基を有する化合物又はそのアルキルエーテル体が用いられる。具体例としては、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミン及びテトラメトキシメチルメラミンのようなメチロール化メラミン又はそのアルキルエーテル体、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン及びトリメトキシメチルベンゾグアナミンのようなメチロール化ベンゾグアナミン又はそのアルキルエーテル体、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール又はそのアルキルエーテル体、4-tert-ブチル-2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール又はそのアルキルエーテル体、5-エチル-1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2-オン(通称N-エチルジメチロールトリアゾン)又はそのアルキルエーテル体、N, N-ジメチロール尿素又はそのジアルキルエーテル体、3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン-4-オン(通称ジメチロールウロン)又はそのアルキルエーテル体、テトラメチロールグリオキザールジウレイン又はそのテトラメチルエーテル体などが挙げられる。

【0032】一方、放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位と、式(I)のモノマーから導かれる単位とを有するバインダー樹脂は、感放射線化合物と組み合わせて、ポジ型レジストとすることができます。式(I)のモノマー中自体が、放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位になる場合もありうる。放射線照射後に感放射線化合物の作用によ

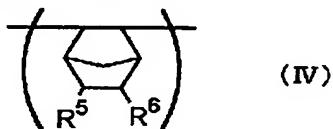
り化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位のなかでも、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル類から導かれる重合単位を有するものは、解像度やドライエッティング耐性の点で優れている。(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル類は、具体的には下式(III)で表すことができ、その重合によって、下式(IIIa)の単位が形成されることになる。

【0033】



【0034】式中、Rは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R⁴はアルキルを表す。R⁴で表されるアルキルは、例えば炭素数1~8程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数3以上の場合には分歧していくてもよい。具体的なR⁴としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどが挙げられる。式(IIIa)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル類の重合単位では、2-アルキル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂するので、この単位を有する樹脂は、感放射線化合物として酸発生剤を用いたポジ型レジストに適用することができる。

【0035】バインダー樹脂が、式(I)の導かれる重合単位に加えて、下式(IV)



(式中、R⁴及びR⁶は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR⁷(R⁷はアルコール残基である)を表すか、又はR⁴とR⁶が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。)並びに無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位で示される脂環式オレフィンの重合単位を含有することは、ドライエッティング耐性を上げる上で特に有効である。

【0036】式(IV)中のR⁴及びR⁶は互いに独立に、

水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR⁷(R⁷はアルコール残基である)を表すか、又はR⁴とR⁶が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。R⁴及び/又はR⁶がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。R⁴及び/又はR⁶が基-COOR⁷である場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、R⁷に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、R⁴及び/又はR⁶が-COO-R⁷で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキ

シカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0037】また式(IV)で示される脂環式オレフィンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0038】2-ノルボルネン
2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン
5-ノルボルネン-2-カルボン酸
5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル
5-ノルボルネン-2-カルボン酸-t-ブチル
5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-2-エチル-2-アダマンチル5-ノルボルネン-2-カルボン酸-2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物など。

【0039】不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位は、

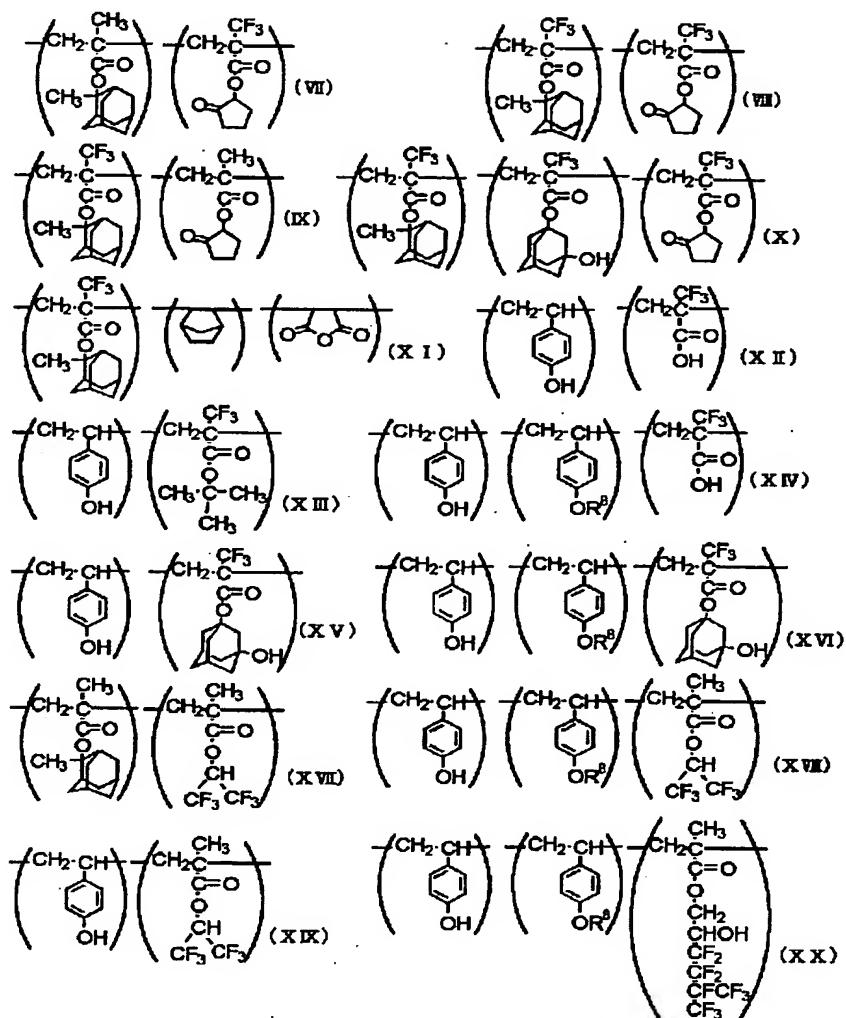
無水マレイン酸の重合単位及び無水イタコン酸の重合単位から選ばれ、それぞれ下式(V)及び下式(VI)で示すことができる。これらの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

【0040】



(V)

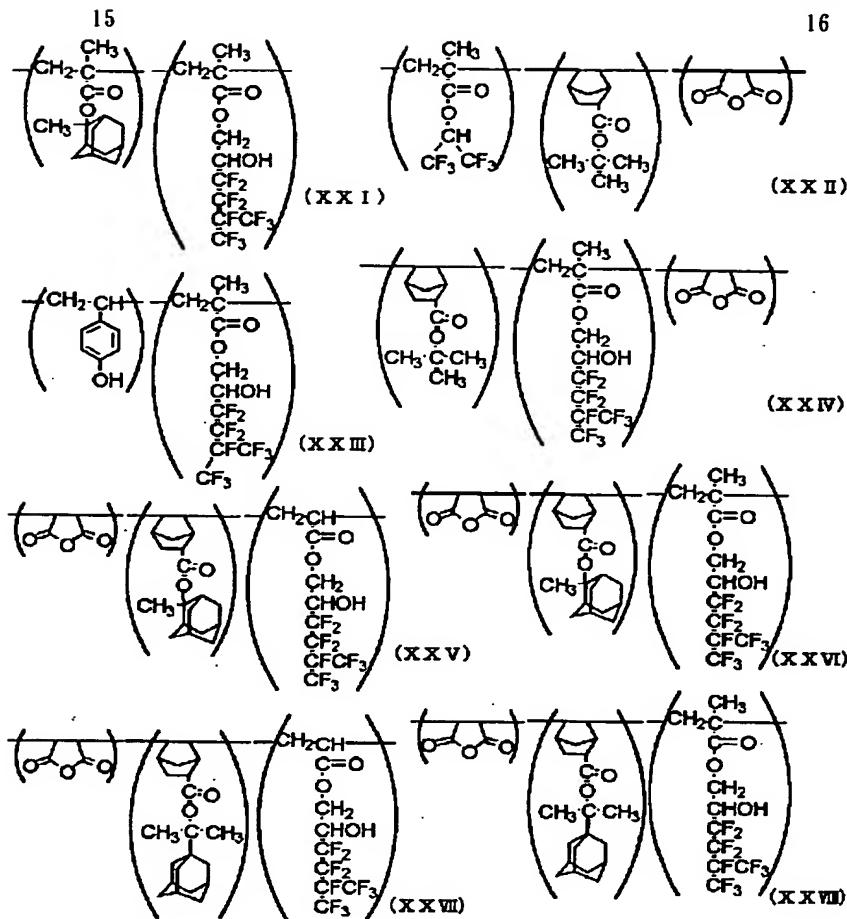
(VI)



【0043】

【0041】式(I)のモノマーから導かれる重合単位が組み込まれ、それ自身がアルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるバインダー樹脂について、典型的ないくつかの例を挙げると、以下の式(VI)～(XXVIII)で示される各単位を有するものなどがある。

【0042】



【0044】式中、R¹ は水酸基の保護基を表す。ここでいう水酸基の保護基は、先に説明したアルキルや、酸又はアルカリの作用により解離する基として例示した各種の基でありうる。

【0045】以上のような、アルカリ可溶性の又はアルカリ可溶性となりうる樹脂をバインダーとする化学増幅型レジストは、放射線の作用により分解する感放射線化合物を含有する。バインダー樹脂がアルカリ可溶性であって、溶解抑制剤として酸の作用により解離する基を有する化合物を用い、ポジ型に作用させる場合や、バインダー樹脂が酸の作用により解離する基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により解離する基が解離した後はアルカリ可溶性となるものであって、ポジ型に作用させる場合は、感放射線化合物として、放射線の作用により酸を発生する酸発生剤が用いられる。また、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であって、架橋剤を含有するネガ型レジストの場合は、架橋剤が酸の作用により架橋反応を起こすものであることが多いことから、感放射線化合物としては、やはり酸発生剤が用いられる。一方、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であって、溶解抑制剤として塩基の作用により解離する基を有する化合物を用い、ポジ型に作用させる場合や、バインダー樹脂が塩基の作用により解離する基を有するものであって、ポジ型に作用させる場合は、感放射線化

合物として、放射線の作用により塩基を発生する塩基発生剤が用いられる。

【0046】感放射線化合物としての酸発生剤は、その物質自身に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、酸を発生する各種の化合物であることができる。例えば、オニウム塩、ハロゲン化アルキルトリアシン系化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタンスルホニル骨格を有する化合物、スルホン酸エステル系化合物などが挙げられる。このような酸発生剤の具体例を以下に示す。

【0047】オニウム塩：ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニルヨードニウム カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートなど。

【0048】ハロゲン化アルキルトリアジン系化合物：2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d] [1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなど。

【0049】ジスルホン系化合物：ジフェニルジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、フェニルp-トリルジスルホン、フェニルp-メトキシフェニルジスルホンなど。

【0050】ジアゾメタンスルホニル骨格を有する化合 50

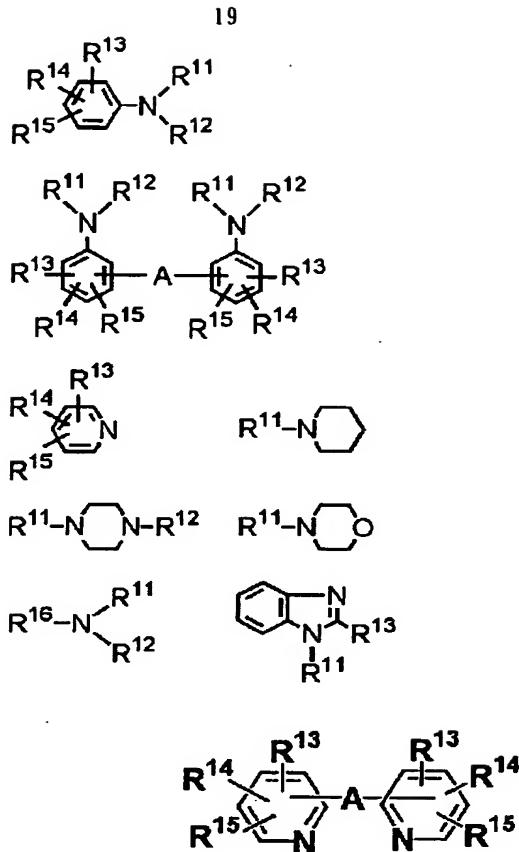
物：ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

【0051】スルホン酸エステル系化合物：1-ベンゾイル-1-フェニルメチルp-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルp-トルエンスルホネート(通称α-メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイルトリスマタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジルp-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジルp-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジルp-トルエンスルホネート、N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

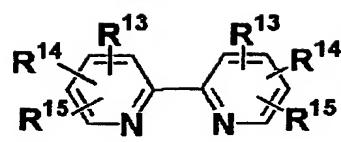
【0052】感放射線化合物としての塩基発生剤も、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、塩基を発生する各種の化合物であることができる。その具体例としては、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジルシクロヘキシルカーバメート、ホルムアニリド、水酸化トリフェニルスルホニウムなどが挙げられる。これらの化合物は、放射線の作用により分解して、アミンやヒドロキシルアニオンを生成する。

【0053】また、一般に酸発生剤を用いる化学増幅型のレジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、放射線照射後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、感放射線化合物として酸発生剤を用いる場合は、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0054】



【0055】



【0056】式中、R¹¹及びR¹²は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル又はアリールを表し、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、R¹⁶は水酸基で置換されていてもよいアルキル又はシクロアルキルを表し、Aはアルキル、アルキレン、カルボニル、イミノ、ジスルフィド、スルフィド又は2級アミンを表す。R¹¹～R¹⁶で表されるアルキル及びR¹³～R¹⁶で表されるアルコキシは、それぞれ炭素数1～6程度であることができ、R¹¹～R¹⁶で表されるシクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてR¹¹～R¹⁶で表されるアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐してもよい。

【0057】さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0058】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、バインダー成分を6.0～99.9重量%程度、そして感放射線化合物を0.1～2.0重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。ポジ型レジストであって、溶解抑制剤を用いる場合は、上記バインダー成分の内数として、レジスト組成物の全固形分量を基準に、5～40重量%程度の範囲で含有するのが適当である。ネガ型

レジストの場合には、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、架橋剤を1～30重量%程度の範囲で含有するのが適当である。バインダー樹脂が、放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となるものであって、ポジ型に作用し、レジスト組成物の大部分がバインダー樹脂と感放射線化合物で占められる場合、バインダー樹脂の量は、組成物中の全固形分量を基準に80重量%程度以上となるようにするのが適当である。また、感放射線化合物が酸発生剤であって、クエンチャーとして塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

40 【0059】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピニコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエスチル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、

乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルピン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンノンのようなケトン類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

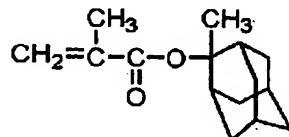
【0060】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、バターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応又は架橋反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0061】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0062】モノマー合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成)2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g(2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを得た。

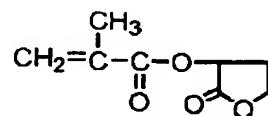
【0063】



【0064】モノマー合成例2(α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの合成) α -ブロモ- γ -ブチロラクトン100gとメタクリル酸104.4g(α -ブロモ- γ -ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、 α -ブロモ- γ -ブチロラクトンの3重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6g(α -ブロモ- γ -ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行つ

た。有機層を濃縮して、次式で示される α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを得た。

【0065】



【0066】樹脂合成例(A1)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた10

10 0mL三つロフラスコに、2-トリフルオロメチルアクリル酸(関東化学(株)より入手)5.81g、2-(2-メチルアダマンタン)メタクリル酸エステル9.72g、メチルイソブチルケトン10.5gを加え、窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.34gをメチルイソブチルケトン10gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。この反応液を30℃まで冷却した後にトリエチルアミン7.5gを1時間かけて滴下した。その後35~45℃で α -ブロモ- γ -ブチロラクトン8.56gを2時間かけて滴下した。45℃に保ったまま8時間反応を行った。その後濾過し、濾液を6回水洗した。水洗後の有機層を濃縮後2-ヘプタノンを加え濃縮し、6.5%メタノール水に滴下し、析出した樹脂を濾過、乾燥し樹脂A1を得た。得量14.05g。

【0067】樹脂合成例(A2)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた10

0 0mL三つロフラスコに、t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート15.54g、無水マレイン酸7.84g、メタクリル酸ヘキサフルオロイソブチル9.44g、メチルイソブチルケトン22gを仕込んだ。窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.82gをメチルイソブチルケトン11gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール250g、水100gの混合溶液に反応液を注ぎ、析出した樹脂をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解し、濃縮することにより樹脂溶液を得た。得量64.55g。固体分21.40%。これを樹脂A2とする。

【0068】樹脂合成例(A3)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた10

0 0mL三つロフラスコに、2-メチルアダマンチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート(NB-2MAd)8.59g、無水マレイン酸(MA)2.94g、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート(TFMC70OHAA)5.97g、4-メチル-2-ベンタノン10gをしづみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ベンタノン7gに

溶解したAIBN 0.31gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後メタノール300mLに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂10.2gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw) 640

0.これを樹脂A3とする。

【0069】樹脂合成例(A4、A5、X1)

樹脂A3の合成例と同様の操作により下表の樹脂を得た。

【0070】

仕込みモノマー組成		Mw
樹脂合成例A4	NB-TB/MA/TFMC70HAA=40/40/20	6100
樹脂合成例A5	NB-2Mad/MA/TFMC70HAA=45/45/10	5500
樹脂合成例X1	NB-TB/MA=50/50	5400
NB-TB: 2-メチルプロピル ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート		

【0071】樹脂合成例(A6)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた100mL三つロフラスコに、2-アダマンチルプロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート(NB-AdTB) 9.43g、MA 2.94g、TFMC70HAA 5.97g、4-メチル-2-ペントノン 10gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペントノン 7gに溶解したAIBN 0.31gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後ヘキサン300mLに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂7.3gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw) 10900。これを樹脂A6とする。

【0072】樹脂合成例(A7)

仕込みモノマーのモル比をNB-AdTB/MA/TFMC70HAA=40/40/20とする以外は、樹脂合成例A6と同様の操作を行い樹脂を得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw) 16700。これを樹脂A7とする。

【0073】樹脂合成例(A8)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた100mL三つロフラスコに、2-アダマンチルメタクリレート(2MAdMA) 7.03g、TFMC70HMA 12.37g、4-メチル-2-ペントノン 10

樹脂

酸発生剤: p-トリルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 0.2部
(みどり化学(株)より入手した“MDS-205”)

クエンチャー: 2,6-ジイソプロピルアニリン 0.015部

溶剤: 7'毗'レング'リコールモノメチルエーテルアセテート

10部

0.2部

100部

ペーク(PEB)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、レジストが膜抜けする最少露光量(膜抜け感度)を求め、表1の結果を得た。

【0078】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみを7'毗'レング'リコールモノメチルエーテルアセテート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布し、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F₂エキシマレーザー露光機(リソテックジャパン(株)から入手した“UVES-4500”)を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、120℃で60秒間のポストエキスポジション

膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 157 nmにおける透過率を、上で用いた簡易型 F₂ エキシマレーザー露光機の透過率測定機能を用いて測定し、

表1に示す結果を得た。
【0079】
【表1】

実施例	樹脂	膜抜け感度	透過率	
			樹脂のみ	レジスト
実施例 1	A 1	2 mJ/cm ²	35 %	35%
実施例 2	A 2	5 mJ/cm ²	36 %	33%
実施例 3	A 3	3 mJ/cm ²	32 %	30%
実施例 4	A 4	4.5 mJ/cm ²	38 %	36%
実施例 5	A 5	4 mJ/cm ²	28 %	26%
実施例 6	A 6	2.5 mJ/cm ²	33 %	31%
実施例 7	A 7	3.5 mJ/cm ²	30 %	29%
実施例 8	A 8	1 mJ/cm ²	44 %	43%
比較例 1	X 1	8 mJ/cm ²	26 %	25%
比較例 2	X 2	3 mJ/cm ²	25 %	25%

【0080】樹脂合成例 (A 9)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた 100 mL フラスコに、メタクリル酸 3-(パーカルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル [ダイキン化成品販売(株)より入手] 10.31 g、p-t-ブキシスチレン 17.63 g、メチルイソブチルケトン 31 g を仕込んだ。窒素置換を行った後に 80 °C に昇温し、アソビスイソブチロニトリル 0.82 g をメチルイソブチルケトン 11 g に溶解した溶液を 30 分かけて滴下した。その後 80 °C に保ったまま 8 時間保温した。その後メタノール 250 g、水 100 g の混合溶液に反応液を注ぎ、析出した樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、濃縮することにより 57.6 g の樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメチルイソブチルケトン 62.8 g、p-トルエンスルホン酸 3.0 g、水 9.7 g を加えて 70 °C で 15 時間保温した。この反応液を 5 回水洗を行い濃縮後、プロピレンジコールメチルエーテルアセテート 300 g を加え更に濃縮し、樹脂溶液を得た。得量 65.3 g。固体分 27.21%。重量平均分子量 14900。この樹脂を樹脂 A 9 とする。

【0081】樹脂合成例 (A 10)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた 200 mL フラスコに、メチルイソブチルケトン 26.81 g を仕込んだ。窒素置換を行った後に 84 °C に昇温し、

樹脂 (固体分として)

架橋剤: ヘキサメトキシメチルメラミン

10 部

0.5 部

酸発生剤: N-(イソプロピルスルホニルオキシ)スクシンイミド

1.1 部

ケンチャ : 1,3-ジ(4-ビリジル)アロアン

0.0125 部

溶剤 (樹脂持ち込み分を加えて) : プロピレンジコールメチルエーテルアセテート

100 部

【0085】Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である “DUV-42” を塗布し、215 °C、60 秒の条件でペークして、厚さ 600 Å の有機反射防止膜を形成させたシリ

別途、メタクリル酸 3-(パーカルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル [ダイキン化成品販売(株)より入手] 9.89 g、p-t-ブキシスチレン 16.92 g、アソビスイソブチロニトリル 1.97 g をメチルイソブチルケトン 26.81 g に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。その後 84 °C に保ったまま 8 時間保温した。その後メタノール 247.23 g、水 123.61 g の混合溶液に反応液を 30 分かけて滴下し、得られた樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、濃縮することにより 67.03 g の樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメチルイソブチルケトン 93.52 g、p-トルエンスルホン酸 3.49 g、水 11.26 g を加えて 70 °C で 15 時間保温した。この反応液を 5 回水洗を行い濃縮後、n-ヘプタン 446.88 g 中に 30 分かけて滴下し、得られた樹脂をろ過、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。得量 17.07 g。重量平均分子量 4400。これを樹脂 A 10 とする。

【0082】樹脂 X 3 : 日本曹達(株)製のポリ(p-ビニルフェノール) (商品名 “VP-2500”) の水酸基を平均保護率 20% でイソプロピル基で保護した樹脂。

【0083】実施例 9、10 及び比較例 3

以下の各成分を混合し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0084】

コンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が 0.523 μm となるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、100 °C、60 秒の条件でダイレクト

ホットプレート上にてプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrFエキシマステッパー〔株〕ニコン製の“NSR 2205EX-12B”、NA=0.55、 $\sigma=0.8$ を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて105°C、60秒の条件でポストエキスピジャーベーク(P E B)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べた。

【0086】実効感度：0.20 μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0087】解像度：実効感度の露光量で分離するラ

インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0088】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをアセトニトリル/メタノール/エタノール溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1 μmとなるよう塗布し、100°C、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157 nmにおける透過率を、簡易型F₂エキシマレーザー露光機(リソテックジャパン製 VUVES-4500)の透過率測定機能を用いて測定し、表2に示す結果を得た。

【0089】

【表2】

樹脂	透過率		実効感度(KrF)	解像度(KrF)
	樹脂のみ	レジスト		
実施例9 A 9	40 %	40%	18 mJ/cm ²	0.16 μm
実施例10 A 10	39%	38 %	90 mJ/cm ²	0.15 μm
比較例3 X 3	27%	27 %	27 mJ/cm ²	0.16 μm

【0090】樹脂合成例(A 11)

磁気攪拌子、窒素導入管、ジムロート冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた四つロフラスコに、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル9.37 g、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル〔東京化成工業(株)より入手〕9.44 g、アソビスイソブチロニトリル0.263 g及びメチルイソブチルケトン40.9 gを仕込み、窒素を窒素に置換した。その後、系内に窒素を流しながらオイルバスを用いて80°Cまで昇温し、約7時間保温した。冷却後、反

樹脂(固形分換算)

酸発生剤：p-トリルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 0.2部

(みどり化学(株)より入手した“MDS-205”)

ケンチャー：ジシクロヘキシルメチルアミン 0.015部

溶剤：実施例2-アクリル

比較例アセトニトリル/メタノール/エタノール(95/5) 100部

【0093】Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である“DUV-30J-14”を塗布し、215°C、60秒の条件でベークして、厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39 μmとなるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて120°C、60秒の条件でプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー〔株〕ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、 $\sigma=0.6$ を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレ

応液を1dm³のメタノール中に攪拌しながら滴下した。30分間攪拌した後、濾過して、白色粉末25.8 gを得た。この白色粉末を、減圧下に60°Cで約6時間乾燥して、8.4 gの樹脂を得た。収率45%。重量平均分子量10200。これを樹脂A 11とする。

【0091】実施例11及び比較例4

30 以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0092】

10部

40

0.015部

100部

100部

40 ホットプレート上にて120°C、60秒の条件で60秒間ポストエキスピジャーベーク(P E B)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べた。結果を表3に示す。

【0094】実効感度：0.18 μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0095】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0096】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先

に調製したレジスト液及び樹脂のみを「ビ'レング'リコートモノメチエーテルセト溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布し、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、簡易型F₂エキシマレーザ

一露光機〔リソテックジャパン(株)から入手した“VUVES-4500”〕の透過率測定機能を用いて測定し、表3に示す結果を得た。

【0097】

【表3】

樹脂	透過率		実効感度	解像度
	樹脂のみ	レジスト		
実施例11 A11	30%	30%	42mJ/cm ²	0.16μm
比較例4 X2	25%	25%	36mJ/cm ²	0.16μm

【0098】樹脂合成例(A12)

攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに、p-アセトキシスチレン9.73g、アクリル酸t-ブチル2.56g、メタクリル酸3-(パーフルオロー-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成品販売(株)より入手〕7.96gとイソプロパノール13.51gを仕込んで窒素置換をし、80℃まで昇温した。別途、アゾビスイソブチロニトリル0.41gをイソプロパノール6.75gに溶解した溶液を0.5時間かけて滴下した。80℃で6時間保温した後、メタノールと水の混合液中に滴下し晶析させ、濾過、乾燥し、15.69gの樹脂を得た。得られた樹脂15.69gと4-ジメチルアミノビリジン1.57gとメタノール47.07gを攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに仕込んで、還流下、15時間熟成した。冷却後、冰酢酸0.93gで中和し、水784.50g中にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥し、11.51gの樹脂を得た。重量平均分子量は30900、分散度1.99(GPC法:ポリスチレン換算)であった。これを樹脂A13とする。

【0099】樹脂合成例(A13)

攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに、p-アセトキシスチレン9.73g、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル4.69g、メタクリル酸3-(パーフルオロー-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成品販売(株)より入手〕7.96gとイソプロパノール13.92gを仕込んで窒素置換をし、80℃まで昇温した。別途、アゾビスイソブチロニトリル0.41gをイソプロパノール7.46gに溶解した溶液を0.5時間かけて滴下した。80℃で6時間保温した後、メタノールと水の混合液中に滴下し晶析させ、濾過し、22.08gの

樹脂を得た。得られた樹脂22.08gと4-ジメチルアミノビリジン2.21gとメタノール110gを攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた300mLフラスコに仕込んで、還流下、15時間熟成した。冷却後、冰酢酸2.21gで中和し、水2000g中にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥し、11.51gの樹脂を得た。重量平均分子量は30900、分散度1.99(GPC法:ポリスチレン換算)であった。これを樹脂A13とする。

【0100】樹脂合成例(X4)

重量平均分子量が12600、分散度1.87(GPC法:ポリスチレン換算)のt-ブチルアクリレートとステレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体(丸善石化(株)製のTSM-4)の共重合比は、核磁気共鳴(13C-NMR)分光計により、約20:20:60と求められた。

【0101】樹脂合成例(X5)

(1) フラスコに、メタクリル酸2-アダマンチル-2-メチル24.6g(0.105モル)とp-アセトキシスチレン39.7g(0.245モル)とイソプロパノール128.6gを仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2,2-アゾビ(2-メチルプロピオネート)4.84g(0.021モル)をイソプロパノール9.7gに溶かしてから滴下した。75℃で約0.5時間、還流下で約11時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘブタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシスチレン共重合体の結晶は54.1gであった。

【0102】(2) フラスコに、上記で得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシスチレン共重合体(30:70)53.2g(モノマー単

位として0.29モル)と4-ジメチルアミノピリジン5.3g(0.043モル)とメタノール159.5gを仕込んで、還流下、20時間熟成した。冷却後、冰酢酸3.92g(0.065モル)で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は41.2gであった。また、重量平均分子量は8100、分散度1.68(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴(¹³C-NMR)分光計により、約30:70と求められた。この樹脂を樹脂X5とする。

【0103】樹脂合成例(X6)

(1) フラスコに、メタクリル酸2-アダマンチル-2-メチル16.4g(0.07モル)とp-アセトキシスチレン45.4g(0.28モル)とイソプロパノール123.6gを仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2'2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)4.84g(0.021モル)をイソプロパノール9.7gに溶かしてから滴下した。75℃で約0.5時間、還流下で約11時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘブタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥し

樹脂

酸発生剤:ビス(4-ト-ブ'チルフェニルヨード)ニウム カンファースルホネート 0.52部
ケンチャー:トリイソ'ロ'ノルアミン 0.052部
溶剤:乳酸エチル 100部

【0107】実施例13及び比較例6

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹

樹脂

酸発生剤:ビス(4-ト-ブ'チルフェニルヨード)ニウム カンファースルホネート 0.52部
ケンチャー:2,6-ジ'イソ'ロ'ノルアミン 0.052部
溶剤:メチルアミルケトン 100部

【0109】ヘキサメチルジシラザンを用いて23℃で20秒間処理したシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布した。プリベークは、130℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F:エキシマレーザー露光機(リソテックジャパン(株)から入手した“VUVES-4500”)を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、140℃で60秒間のポストエキスピージャー(PEB)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、

た。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシスチレン共重合体の結晶は54.2gであった。

【0104】(2) フラスコに、上記で得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシスチレン共重合体(20:80)53.0g(モノマー単位として0.30モル)と4-ジメチルアミノピリジン5.3g(0.043モル)とメタノール159.0gを仕込んで、還流下、20時間熟成した。冷却後、冰酢酸3.13g(0.052モル)で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は37.8gであった。また、重量平均分子量は約7900、分散度1.72(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴(¹³C-NMR)分光計により、約20:80と求められた。この樹脂を樹脂X6とする。

【0105】実施例12及び比較例5

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0106】

30 脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0108】

10部
カンファースルホネート 0.52部
0.052部
100部

10部
カンファースルホネート 0.52部
0.052部
100部

レジストが膜抜けする最少露光量(膜抜け感度)を求め、表4の結果を得た。

【0110】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをブロッキングリコールモノエチルアセテート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布し、130℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、真空紫外分光器(日本分光製 VUV-200)用いて測定し、表4に示す結果を得た。

【0111】

【表4】

樹脂のみ レジスト

実施例 12	A 1 2	2.5 mJ/cm ²	30%	31%
実施例 13	A 1 3	0.5mJ/cm ²	27%	27%
比較例 5	X 4	2mJ/cm ²	24%	25%
比較例 6	X 5 / X 6 = 1	3mJ/cm ²	21%	22%

【0112】

【発明の効果】本発明のレジスト組成物は、170nm以下の波長の光源、例えば波長157nmのF₂エキシマーレーザーを用いた露光において、高い透過率を示し、Kr

F、Ar F露光での解像度も高く、充分なコントラストを有するので、170nm以下の波長の光源を用いる化学增幅型のレジストとして、優れた性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マークド (参考)
C 0 8 K	5/00	C 0 8 K	5/00
C 0 8 L	33/06	C 0 8 L	33/06
	33/16		33/16
	35/00		35/00
	45/00		45/00
G 0 3 F	7/004	G 0 3 F	7/004
	5 0 3		5 0 3 A
	7/038		5 0 3 B
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L	21/30
	6 0 1		6 0 1
			5 0 2 R

(31) 優先権主張番号 特願2000-119397 (P2000-119397)

F ターム (参考) 2H025 AB16 AC03 AD01 AD03 BE00

(32) 優先日 平成12年4月20日 (2000. 4. 20)

BE07 BE10 BF02 BF08 BF09

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

BF11 BG00 CB43 CC20 FA17

(72) 発明者 宮 芳子

4J002 BG041 BG051 BG081 BH021

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

BK001 EU186 EV166 EV216

(72) 発明者 井上 博貴

EV246 EV256 EW046 EY016

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

EY026 FD206 GP03

4J100 AB07S AK31R AK32R AL08P

AL08Q AL24P AL26P AR11R

BA03P BA03R BA03S BA04S

BA11P BA11R BA16R BA20R

BB01P BB03P BB12P BB18P

BC04R BC07P BC09P BC09Q

BC09R BC53P BC55R CA04

CA05 JA38